B7912

No. 7358

DEPARTMENT OF

540 D35

LIBRARY OF

V.12.

Illinois Industrial University,

CHAMPAIGN, ILLINOIS.

BOOKS ARE NOT TO BE TAKEN FROM THE LIBRARY ROOM.

Return this book on or before the *Latest Date* stamped below. A charge is made on all overdue books.

U. of I. Library

11148-S

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

PAR

H. DEBRAY

AVEC NOMBREUSES FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

TROISIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

TOME SECOND

MÉTAUX

UNIVERSITY OF
LIBRARY
ILLINOIS.

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, QUAI DES AUGUSTINS, 49

1876

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

PARIS. — TYPOGRAPHIE LAHURE
Rue de Fleurus, 9

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

PAR

H. DEBRAY

AVEC NOMBREUSES FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

TROISIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

TOME SECOND

MÉTAUX

UNIVERSITY OF
LIBRARY
ILLINOIS.

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, QUAI DES AUGUSTINS, 49

1876

Droits de traduction et de reproduction réservés

Cat

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

UNIVERSITY OF LIBRARY ILLINOIS.

LIVRE DEUXIÈME

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

MÉTAUX ET ALLIAGES

529. **Éclat et conductibilité des métaux.** — Les métaux sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité; ils possèdent, lorsqu'ils sont polis, un éclat particulier, que l'on désigne sous le nom d'*éclat métallique*. Ces propriétés se constatent facilement sur les métaux en masses suffisantes pour être façonnées sous forme de lames ou de fils. Les toiles métalliques sont employées dans la construction de la lampe des mineurs de Davy (480) à raison de leur conductibilité pour la chaleur; la conductibilité des métaux pour l'électricité les fait utiliser sous forme de fils, pour transmettre l'électricité à des distances considérables (fils des télégraphes électriques). Il n'en est plus de même si les métaux sont en poudre. L'or, précipité de ses dissolutions par les moyens chimiques, perd sa belle couleur, en même temps que sa grande conductibilité pour la chaleur et l'électricité. Mais il est facile de lui rendre son éclat en frottant sa poussière sur un corps dur, sur un mortier d'agate, par exemple, un pilon de porcelaine ou un morceau d'acier

B 2 9 1 2

poli; il reprend également de la conductibilité pour la chaleur et l'électricité à mesure que sa masse devient plus compacte et présente moins de solution de continuité.

530. **Basicité de leurs oxydes.** — On a rangé dans la classe des métaux des corps simples qui n'ont pu être suffisamment agglomérés jusqu'ici pour présenter ces propriétés physiques, parce qu'ils donnaient naissance, en se combinant à l'oxygène, à un ou plusieurs *composés basiques*, c'est-à-dire capables de s'unir aux acides pour former des sels.

Il n'existe, en effet, aucun métal bien caractérisé (or, argent, cuivre, fer, etc.) qui ne puisse donner naissance au moins à un oxyde basique, tandis qu'aucun métalloïde ne possède cette propriété. Aussi les chimistes l'ont-ils prise pour caractère principal et distinctif des métaux. L'étude plus approfondie des métaux terreux (aluminium, glucinium, etc.) est venue confirmer cette règle; ces corps, qu'on supposait dépourvus de tout éclat métallique et de conductibilité, les possèdent, quand ils ont été fondus au même degré que les métaux usuels.

531. **Définition du métal.** — En résumé, les métaux sont des corps simples qui peuvent, en se combinant à l'oxygène, donner naissance à un ou plusieurs composés basiques; le plus souvent ils possèdent un éclat particulier et sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

On comprendra facilement que nous attachions plus d'importance à un caractère chimique, dépendant de la nature de la matière constitutive du corps, qu'à des caractères purement physiques, dépendant seulement de l'arrangement des particules de cette matière.

532. **Propriétés physiques.** — Les propriétés physiques des métaux sont, au contraire, de la plus grande importance au point de vue de leurs applications industrielles; il convient donc de les examiner avec quelques détails.

Les métaux sont ordinairement solides; on ne connaît jusqu'ici qu'un seul métal liquide à la température ordinaire, c'est le mercure. Ils sont susceptibles de cristalliser, le plus grand nombre affecte alors la forme cubique; le bismuth et l'antimoine appartiennent, au contraire, au système rhomboédrique.

533. **Opacité.** — Examinés sous une épaisseur suffisante, tous les métaux sont opaques; il n'en est plus de même quand on les prend en lames très-minces. On le démontre en appliquant avec soin une feuille d'*or battu* contre une lame de verre : on peut voir à travers; la lumière qu'elle laisse passer possède une belle couleur verte complémentaire de

la couleur de la lumière réfléchie à la surface de l'or. Le fer obtenu en réduisant du chlorure de fer par l'hydrogène se dépose sur les parois du tube en couches continues assez minces pour être parfois transparentes. Il en est de même de l'argent déposé par voie chimique, sur le verre dans la préparation des miroirs argentés.

534. **Couleur.** — Peu de métaux sont colorés : l'or est coloré en jaune, le cuivre en rouge, le strontium a une couleur jaunâtre ; les autres métaux tirent sur le blanc, quoique avec des nuances variées. Ainsi l'argent est jaunâtre, le fer gris, le zinc bleuâtre.

On peut modifier singulièrement ces apparences, en faisant réfléchir plusieurs fois un même faisceau de rayons lumineux sur la surface d'un même métal, comme l'a montré Benedict Prevost. On trouve ainsi que l'argent est jaune, l'or rouge et le cuivre écarlate ; on s'explique ce phénomène, si l'on remarque que les rayons lumineux tombant sur un métal y sont en partie absorbés, en partie réfléchis ; ce sont ces derniers qui nous donnent, en arrivant à l'œil, la sensation de la couleur des corps. Par des réflexions multiples d'un même faisceau, on élimine la lumière blanche mélangée à la lumière réfléchie, et celle-ci apparaît alors avec sa nuance propre.

535. **Densité.** — La densité des métaux est très-variable ; les métaux alcalins sont plus légers que l'eau, tous les autres sont plus lourds. Les métaux communs ont une densité qui varie de 7 à 9 environ, les métaux à équivalent élevé ont une densité supérieure à 10 et pouvant s'élever jusqu'à 21,5.

Platine	fortement écroui	21,50	Cuivre fondu	8,78
	fondu	21,15	Cadmium	8,65
Or	écroui	19,36	Fer	7,78
	fondu	19,25	Étain	7,29
Mercure	solide à — 42°.	14,40	Zinc fondu	6,86
	liquide à 0°.	13,59	Aluminium	2,56
Palladium		11,80	Sodium	0,97
Plomb		11,35	Potassium	0,86
Argent		10,40	Lithium	0,59

536. **Fusibilité.** — Tous les métaux, excepté l'osmium[1], ont été fondus, quelques-uns à des températures exceptionnellement élevées, comme le platine, le rhodium et l'iridium ; d'autres aux plus hautes températures que l'on puisse atteindre dans les foyers ordinaires (fer, nickel,

[1] L'osmium se volatilise, comme l'arsenic, sans éprouver de véritable fusion.

cobalt); mais le plus souvent la fusion d'un métal est une opération facile à effectuer, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

	Température de fusion.		Température de fusion.
Mercure.	— 39°	Argent.	1000° (rouge vif)
Potassium.	+ 55°	Cuivre.	1100°
Sodium.	90°	Or.	1250°
Étain.	228°	Fonte (fer carburé).	1250°
Bismuth.	264°	Fer forgé.	1500° (?) (blanc éblouissant).
Plomb.	335°	Nickel.	1600° (?)
Cadmium.	360°	Cobalt.	1600° (?)
Zinc.	410°	Platine.	2000° (?)
Antimoine.	450°	Iridium.	2500° (?)
Aluminium.	rouge		

537. **Volatilité.** — Plusieurs métaux sont assez volatils pour qu'on puisse utiliser cette propriété pour les extraire de leurs minerais ou pour les séparer des autres métaux. Tels sont le mercure, le cadmium, le potassium, le sodium, le magnésium et le zinc.

Le mercure bout à 360°	Le sodium au rouge.
Le cadmium à 860°	Le zinc à 1040°
Le potassium au rouge	Le magnésium vers 1040°

D'autres, comme le plomb, l'argent et l'or, sont sensiblement volatils quand on les chauffe au-dessus de leur point de fusion ; il en résulte souvent dans la pratique une perte notable, mais ils ne peuvent néanmoins être distillés. Il n'est aucun métal qui soit absolument fixe ; le platine lui-même a pu être volatilisé (H. Sainte-Claire Deville.)

538. **Conductibilité pour la chaleur.** — Si l'on représente par 1000 le pouvoir conducteur de l'argent, c'est-à-dire la quantité de chaleur qui traverserait dans l'unité de temps l'unité de surface de ce métal, on pourra représenter par les chiffres suivants le pouvoir conducteur des métaux usuels.

Argent. . . .	1000	Zinc.	195	Plomb.	85
Cuivre. . . .	736	Étain.	145	Platine.	84
Or.	532	Fer.	119	Bismuth. . . .	18

Ce tableau, donné par MM. Wiedemann et Franz, a une importance pratique considérable dans les applications industrielles de la chaleur ; il explique, par exemple, pourquoi l'on fait usage du cuivre, malgré son prix élevé, de préférence au fer, quand il s'agit d'évaporations ou de distillations rapides.

L'aluminium prendrait place, dans ce tableau, probablement après l'or.

539. **Conductibilité électrique.** — La conductibilité électrique des métaux a été étudiée par plusieurs physiciens, et notamment par M. Ed. Becquerel, à qui nous empruntons le tableau suivant, qui fait connaître le rapport des longueurs des fils de même section, qui, mis entre les deux pôles d'une même pile, produisent le même affaiblissement dans l'intensité du courant.

	Métal recuit.	Métal écroui.		Métal recuit.	Métal écroui.
Argent. . . .	100,00	93,45	Palladium. . . .	»	13,98
Cuivre. . . .	91,44	89,08	Fer.	12,25	12,12
Or.	65,46	64,39	Plomb.	»	8,25
Cadmium. . .	»	24,57	Platine.	8,15	8,04
Zinc.	»	24,16	Mercure . . .	»	1,80
Étain.	»	13,66			

540. **Capacité calorique.** — On désigne sous ce nom la quantité de chaleur qu'il faut donner à l'unité de poids d'un métal pour élever sa température de 0° à 1°. Nous indiquons dans le tableau suivant les chaleurs spécifiques des métaux les plus faciles à obtenir à l'état de pureté.

Métaux.	Chaleurs spécifiques.	Métaux.	Chaleurs spécifiques.
Fer.	0,1138	Plomb.	0,0314
Zinc.	0,0955	Platine.	0,0324
Cuivre.	0,09 5	Or.	0,0324
Cadmium.	0,0567	Potassium.	0,1696
Argent.	0,0570	Mercure.	0,0333

541. **Loi de Dulong et Petit.** — Si l'on multiplie le nombre qui exprime la chaleur spécifique d'un métal par son équivalent, on obtient un produit sensiblement constant. Cette loi, qui s'applique également aux métalloïdes, a été vérifiée par M. Regnault, à qui nous avons emprunté les déterminations qui précèdent. On a, en effet :

Métaux.	Chaleur spécifique.		Équivalent.		Produit.
Fer.	0,1138	×	28,00	=	3,1864
Zinc.	0,0755	×	32,75	=	3,1272
Cadmium.	0,0567	×	56,00	=	3,1752
Plomb.	0,0314	×	103,75	=	3,2599

Ces exemples, qu'on peut multiplier, établissent clairement la loi ; pour les métaux précédemment indiqués, les seules exceptions sont présentées par l'argent et le potassium :

Métaux.	Chaleur spécifique.		Équivalent.		Produit.
Argent.	0,0570	×	108	=	6,156
Potassium.	0,1696	×	39	=	6,574

mais on voit alors que le produit obtenu est sensiblement double des

produits précédents ; on rentrerait donc dans la règle générale si l'on prenait pour équivalent de l'argent et du potassium la moitié des nombres 108 et 39. Rien, dans les analogies chimiques, ne s'oppose à un tel changement.

542. **Interprétation théorique de la loi de Dulong et Petit.** — Si l'on admet l'existence des atômes dans les corps, il est tout naturel de supposer que leurs poids respectifs sont proportionnels aux équivalents (un atome de plomb pesant 103,75, un atome de fer qui peut le remplacer pèse 28, etc.) ; il en résulte que *les atomes des différents métaux (et plus généralement des corps simples) ont la même chaleur spécifique*, puisqu'il faut la même quantité de chaleur pour élever d'un degré le poids de cet atome.

543. **Malléabilité.** — Les métaux s'emploient souvent à l'état de lames ou de fils ; le degré de ténuité qu'ils peuvent atteindre sous ces formes dépend de leur *malléabilité*, de leur *ductilité* et de leur *ténacité*.

On dit qu'un métal est d'autant plus malléable, qu'il subit plus facilement le travail du marteau ou la pression du laminoir ; sous le rapport de cette propriété, les métaux peuvent être rangés dans l'ordre suivant :

Or,	Platine,
Argent,	Plomb,
Aluminium,	Zinc,
Cuivre,	Fer,
Étain,	Nickel.

544. **Ductilité.** — C'est la faculté que possèdent les métaux de pouvoir s'étirer en fils plus ou moins fins. On peut ranger les métaux usuels dans l'ordre suivant, l'or étant le plus ductile :

Or,	Cuivre,
Argent,	Zinc,
Platine,	Étain,
Aluminium,	Plomb.
Fer,	

Il ne faut pas s'étonner de voir le plomb, si mou et si facile à laminer, s'étirer en fils avec tant de difficulté. La raison de ce fait est bien simple. Pour faire un fil fin, on fait passer un fil plus gros, en le soumettant à une traction convenable, à travers une série de trous de plus en plus fins pratiqués dans une plaque d'acier fondu appelée *filière*. Quand le fil devient très-fin, il peut se faire que la traction nécessaire pour l'étirer dépasse sa résistance à la rupture ou sa *ténacité ;* le fil se brise alors quand on veut le faire passer à la filière. On voit donc

que la *ductilité* dépend, dans une certaine mesure, de la ténacité.

545. **Ténacité.** — On peut représenter la ténacité d'un fil par le nombre de kilogrammes dont il faut charger un fil de 1 millimètre carré de section pour en déterminer la rupture. On trouve ainsi :

Métaux.	Charge produisant la rupture par millimètre carré de section.	Métaux.	Charge produisant la rupture par millimètre carré de section.
Cobalt.	108	Argent.	21,1
Nickel.	80	Or.	16,5
Fer.	62,3	Zinc.	12,4
Cuivre.	34,4	Étain.	3,9
Platine.	31,2	Plomb.	2,4

546. **Dureté.** — Les métaux peuvent encore être envisagés au point de vue de la dureté, c'est-à-dire de la facilité avec laquelle ils rayent ou sont rayés par d'autres corps. Le tableau suivant montre bien les différences présentées par les métaux au point de vue de cette propriété.

Métaux.	
Chrome. . .	Il raye et coupe le verre.
Fer. . . .	Sont rayés par le verre. Ils rayent le spath d'Islande ou carbonate de chaux.
Nickel. . .	
Cobalt. . .	
Antimoine. .	
Zinc. . . .	
Palladium. .	Sont rayés par le carbonate de chaux.
Platine. . .	
Cuivre. . .	
Or.	
Or.	
Argent. . .	
Bismuth. .	
Cadmium. .	
Étain. . . .	
Plomb. . .	Il est rayé par l'ongle.
Potassium. .	Peuvent être pétris entre les doigts (sous l'huile de naphte).
Sodium. . .	
Mercure. .	Liquide à la température ordinaire.

547. **Applications.** — L'étude des propriétés physiques nous permet dès à présent de prévoir les applications dont les métaux sont susceptibles. Si nous avons besoin d'un métal dur et tenace, nous irons naturellement chercher le fer, puisque le nickel et le cobalt sont trop rares pour être utilisés avec profit. S'il faut un métal bon conducteur de l'électricité, on prendra le cuivre, toutes les fois que son prix élevé ne forcera pas à employer le fer, etc.; pour couvrir les toits, on préférera le zinc au plomb, parce qu'il est plus dur et plus léger, etc.

Mais ce ne sont pas les seules propriétés dont il faille tenir compte :

les altérations plus ou moins profondes que les métaux peuvent subir au contact des divers agents chimiques influent naturellement pour une large part sur l'usage qu'on en peut faire. Il faut donc examiner soigneusement les propriétés chimiques principales des métaux, et les classer d'après chacune d'elles, comme nous l'avons fait pour chaque propriété physique importante.

548. **Classification naturelle des métaux.** — On a vainement essayé d'établir une classification naturelle des métaux, c'est-à-dire de ranger ces corps, en se servant d'un caractère simple et précis, en un certain nombre de groupes où chaque métal posséderait un ensemble de caractères communs à tous ceux du même groupe, et bien différents de ceux des groupes voisins, comme M. Dumas a pu le faire pour les métalloïdes. On comprendra d'ailleurs toute la difficulté du sujet, si l'on remarque qu'un même métal peut donner naissance à plusieurs oxydes possédant des propriétés bien différentes, de sorte que, si l'on partait des analogies des oxydes pour classer les métaux, beaucoup d'entre eux pourraient être placés avec autant de raison dans des groupes bien différents. Quelques exemples feront mieux ressortir cette difficulté.

Le protoxyde de fer est isomorphe de la magnésie, le sesquioxyde de fer de l'alumine ; le fer doit être placé à côté de l'aluminium ou du magnésium, qu'on ne peut évidemment rapprocher l'un de l'autre à aucun point de vue. L'embarras est bien plus grand encore pour le manganèse, qui donne un protoxyde isomorphe de la magnésie et du protoxyde de fer, un sesquioxyde isomorphe de l'alumine, un bioxyde isomorphe de l'oxyde d'étain (SnO^2), et deux acides isomorphes, l'un de l'acide sulfurique, l'autre de l'acide perchlorique ; on n'a jamais songé à placer le manganèse à côté du soufre ou du chlore, on ne peut donc pas attribuer à ce caractère plus de valeur, quand il s'agira de ranger le manganèse à côté d'un autre métal.

Ce que nous dirons de l'oxygène, nous pourrions le répéter pour le soufre ou le chlore, etc. Toutefois, comme ce dernier corps forme avec beaucoup de métaux des composés volatils, il était naturel de chercher à déduire du mode de combinaison et de condensation de ces chlorures, un moyen de grouper les métaux de manière à satisfaire aux analogies les mieux marquées. Le chlore jouait alors vis-à-vis des métaux le rôle que M. Dumas a attribué à l'hydrogène vis-à-vis des métalloïdes. Malheureusement, les déterminations des densités de vapeurs n'ont pas beaucoup avancé l'œuvre de la classification naturelle ; elles ont servi

surtout à fixer d'une manière plus précise la véritable valeur de l'équivalent des métaux.

Il en est de même des considérations tirées de l'atomicité. Un métal est dit monoatomique, diatomique, triatomique, etc., suivant qu'il peut s'unir à un, deux, trois, etc., volumes de chlore ou de tout autre radical monoatomique. Mais, d'après la loi des proportions multiples, un même métal peut s'unir à un même corps en plusieurs proportions et il arrive, par exemple, que l'or est monoatomique dans le sous-chlorure et triatomique dans le chlorure soluble. L'atomicité d'un métal comme celle d'un métalloïde peut donc être variable ; on conçoit donc que ce ne soit pas là un caractère bien précis de classification. D'ailleurs, des métaux peuvent être du même degré d'atomicité, sans qu'il y ait entre eux aucune analogie chimique. C'est ainsi, par exemple, que le thallium et l'or forment avec le chlore deux combinaisons où les proportions du chlore sont, entre elles, dans le rapport de un à trois. Ils sont donc à la fois monoatomiques et triatomiques, mais il n'y a aucun rapport entre ces deux métaux. Le thallium se rapproche des métaux alcalins par beaucoup de caractères ; il n'en est pas de même de l'or, qui ne possède aucune propriété qui permette de le rapprocher de ce groupe de corps, où le placerait cependant son atomicité impaire.

549. **Classification artificielle.** — La première classification artificielle des métaux est due à Thénard ; les métaux y sont groupés d'après la manière dont ils se comportent en présence de l'air et de l'eau à diverses températures, et en présence des acides ; on voit sur-le-champ son importance pratique, puisque l'air, l'eau et les acides sont nécessairement les corps que nous mettrons le plus fréquemment en contact des métaux. C'est cette classification, modifiée par une connaissance plus complète des propriétés des métaux peu connus à cette époque, que nous allons exposer.

550. **Division en trois classes.** — Les métaux peuvent se diviser en trois classes bien distinctes : la première comprend les métaux qui s'oxydent au contact de l'air, à une température plus ou moins élevée, et dont les oxydes sont irréductibles par la chaleur seule. On peut désigner ces métaux sous le nom de *métaux communs*. La seconde classe ne comprend encore qu'un petit nombre de métaux, caractérisés par leur inaltérabilité au contact de l'air aux températures les plus élevées, et par l'extrême difficulté que leurs oxydes, une fois formés, présentent à la réduction. Ces corps participent donc à la fois des propriétés des

métaux précieux, tels que l'or et l'argent, et des propriétés des métaux communs, par la stabilité de leurs oxydes. Nous les désignerons sous le nom de *métaux intermédiaires*. La troisième classe comprendra les métaux véritablement précieux, tels que l'or et le platine, et d'autres métaux, tels que le mercure, oxydable à une température peu élevée, mais donnant des oxydes réductibles par la chaleur seule, à une température plus élevée. La première classe contient un grand nombre de métaux, différents par l'ensemble de leurs propriétés ; on la divise à son tour en cinq sections, d'après la manière dont l'air, l'eau, les acides et les bases agissent sur eux; la deuxième classe ne comprend qu'une section ; la troisième peut être subdivisée en deux sections, l'une comprenant les métaux absolument inoxydables, l'autre les métaux oxydables dans des limites convenables de température. Voici le détail de cette classification.

PREMIÈRE CLASSE (métaux communs).

551. **Caractères communs.** — Ils s'oxydent à une température plus ou moins élevée. Leurs oxydes sont irréductibles (complétement du moins) par l'action de la chaleur seule.

1re SECTION.	Potassium.. Sodium.. . Lithium.. . Baryum.. . Strontium.. Calcium.. .	Ils décomposent l'eau à la température ordinaire.

A ces métaux il faut joindre le *cæsium* et le *rubidium*, métaux alcalins, récemment découverts par MM. Kirchhoff et Bunsen.

2e SECTION.	Magnésium.. Manganèse..	Ils décomposent l'eau vers 100°.

On avait placé dans cette section l'*aluminium* et le *glucinium*, métaux de deux oxydes terreux, et, par analogie, les métaux inconnus ou à peu près inconnus de plusieurs autres terres, *zirconium*, *yttrium*, *thorium*, *cerium*, *lanthane*, *didyme*, *erbium*, *terbium*. Les propriétés mieux étudiées de l'aluminium et du glucinium les ont fait sortir de cette section ; nous n'y laisserons donc les autres métaux terreux qu'à titre provisoire.

3e SECTION.	Fer. . . . . Nickel. . . . Cobalt. . . . Chrome. . . Zinc. . . . Cadmium. . Vanadium. . Uranium. .	Décomposent l'eau vers le rouge, et à la température ordinaire en présence des acides énergiques.

Le thallium appartient à la 3e section, quoiqu'il se rapproche beaucoup plus des métaux alcalins, potassium, sodium ; par l'ensemble des propriétés de ses composés.

4e SECTION.	Tungstène. . Molybdène. . Osmium. . . Tantale. . . Titane. . . . Étain. . . . Antimoine. . Niobium. .	Décomposent l'eau au-dessus du rouge, mais ne la décomposent plus en présence des acides énergiques. Leur caractère principal est tiré de la tendance qu'ils ont à produire des oxydes *acides;* aussi peuvent-ils décomposer l'eau en présence de la potasse avec dégagement d'hydrogène.
5e SECTION.	Cuivre. . . Plomb. . . Bismuth. . .	Ne décomposent l'eau qu'à une température très-élevée et toujours faiblement; ils ne la décomposent ni en présence des acides puissants, ni en présence des bases énergiques.

DEUXIÈME CLASSE (métaux intermédiaires).

552. Ils ne s'oxydent pas sensiblement à l'air, même aux températures les plus élevées. Mais leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur, et même par le charbon ou l'hydrogène seuls.

6e SECTION.	Aluminium. Glucinium.

TROISIÈME CLASSE (métaux précieux).

553. Leurs oxydes se décomposent facilement par la chaleur, et le métal est régénéré ; on la subdivise en deux sections.

7e SECTION.	Mercure. . . Palladium. . Rhodium. . Ruthénium.	Ils s'oxydent à une température peu élevée; mais une température plus élevée les réduit.
8e SECTION.	Argent. . . Platine. . . Or. . . . . Iridium. . .	Inaltérables à toutes les températures [1].

[1] On remarque néanmoins que l'argent volatilisé à l'aide du chalumeau à hydrogène et oxygène s'oxyde partiellement ; mais ce métal peut cependant être considéré comme *inoxydable* aux températures auxquelles il est soumis d'ordinaire.

554. **Conséquences.** — Il ressort naturellement de cette classification que les métaux des deux premières sections ne peuvent être utilisés au même titre que les métaux proprement dits, fer, cuivre, argent ou or, et ne peuvent servir qu'à raison de leurs affinités puissantes. Ce sont, en effet, des réducteurs énergiques ; on se sert, par exemple, du sodium pour extraire de leurs chlorures les métaux des terres, tels que le magnésium, l'aluminium, etc. Les véritables métaux ne commencent donc qu'à partir de la troisième section ; encore en est-il beaucoup absolument dénués d'emploi dans ceux que nous avons énumérés.

Quand nous aborderons l'étude des métaux et de leurs combinaisons, nous ne suivrons pas d'une façon absolue l'ordre dans lequel la classification que nous venons d'exposer a rangé ces corps. Nous les diviserons en groupes, d'après les analogies de leurs composés les plus importants et quelquefois d'après leurs associations naturelles. Le thallium, par exemple, sera placé dans le groupe des métaux alcalins à cause des analogies de son oxyde, de son carbonate et de ses principaux sels avec les composés correspondants du potassium ou du sodium. L'osmium, quoique n'ayant que des ressemblances chimiques assez lointaines avec les métaux du platine, ne peut cependant pas en être séparé au point de vue de la clarté de l'exposition des faits, parce qu'il se rencontre toujours associé à ces corps dans le minerai de platine.

ALLIAGES

555. **Utilité des alliages.** — Peu de métaux s'emploient à l'état de pureté ; à l'exception du fer, du cuivre, du plomb, de l'étain, du zinc, du platine et de l'aluminium, tous les autres métaux s'emploient exclusivement à l'état d'alliages ; encore le fer est-il, des métaux que nous venons d'indiquer, le seul qui ne donne pas d'alliages intéressants. Chaque application industrielle exige, en effet, des propriétés particulières que ne présente pas toujours un métal isolé, mais qu'on peut obtenir par un mélange convenable.

Ainsi l'or et l'argent sont mous ; ils s'useraient trop rapidement si on les employait à l'état de pureté pour en faire des monnaies ; on leur donne la dureté qui leur manque, sans leur enlever la couleur, l'éclat et l'inaltérabilité qui les font rechercher, en y incorporant un dixième de cuivre. Il en est de même du cuivre (cuivre rouge) ; mais si on l'allie au zinc, on obtient le laiton, alliage d'une belle couleur jaune, facile à

travailler, quoique plus dur que le cuivre. Le laiton a néanmoins l'inconvénient de se déchirer sous l'outil quand on veut le tourner; on le rend, au contraire, très-propre à cet usage en y ajoutant une petite quantité de plomb.

Ces exemples suffisent pour montrer qu'un alliage est véritablement un métal industriel d'une importance souvent plus grande que celle des métaux qui le constituent.

556. **Les alliages sont des composés définis.** — Les alliages sont également intéressants au point de vue scientifique. Ce ne sont pas seulement des mélanges de métaux doués de telle ou telle qualité particulière, ce sont en réalité de véritables combinaisons, ordinairement dissoutes dans un excès de l'un des métaux qui les constituent.

Nous retrouverons, en effet, dans les circonstances qui accompagnent l'union des métaux et dans les propriétés des produits qui en résultent, tout ce qui caractérise la combinaison, c'est-à-dire le dégagement de chaleur et de lumière, la composition définie des produits, jointe à une forme cristalline déterminée et à un ensemble de propriétés différentes de celles des corps constituants.

On introduit successivement dans un verre bien sec, contenant du mercure, de petits morceaux de sodium bien dépouillés d'huile de naphte; on les enfonce dans le mercure avec une baguette de verre, avec laquelle on les comprime contre le fond du verre; le frottement mettant à nu une surface métallique bien polie que peut mouiller le mercure, le sodium se dissoudra en produisant un bruit strident analogue à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. Ce phénomène est dû au dégagement considérable de chaleur qui accompagne la combinaison; aussi le mercure s'échauffe-t-il considérablemennt à mesure que l'on ajoute le sodium. En le laissant refroidir, il se dépose au milieu du liquide de longues aiguilles d'un alliage blanc et brillant, de composition bien définie, qu'on sépare de l'excès de mercure par décantation.

Le platine, l'iridium, l'or et l'argent s'unissent à l'étain avec dégagement de chaleur; si l'étain est en excès, on obtient par refroidissement un culot métallique, assez semblable à l'étain au premier aspect; mais, si on le traite par l'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre l'excès d'étain, il reste des cristaux, souvent volumineux (surtout pour le ruthénium), d'un alliage, à proportions définies, d'étain et du métal précieux. Ces alliages sont inattaquables par l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout si facilement l'étain; ils sont, au contraire, solubles

dans l'eau régale, lors même que le métal précieux qui les forme (iridium) y est absolument insoluble à l'état de liberté.

Il ne faut pas croire néanmoins que les alliages industriels soient toujours le résultat de la dissolution d'une seule combinaison bien définie dans un excès de l'un des métaux; plusieurs combinaisons peuvent coexister dans le même alliage. On peut le démontrer au moyen de l'un de ces alliages ternaires fusibles au-dessous de 100°, que l'on obtient en combinant à proportions convenables (560) de l'étain, du plomb et du bismuth. On chauffe un de ces alliages vers 250°, on y plonge un thermomètre à mercure, et on laisse refroidir; le thermomètre baisse d'abord régulièrement jusqu'à un certain degré, où il reste stationnaire pendant un certain temps, au bout duquel il redescend encore pour s'arrêter de nouveau. On ne peut expliquer cet arrêt dans le refroidissement qu'en admettant dans la masse fondue la production d'un alliage moins fusible que le reste, qui se solidifie d'abord; le changement d'état est alors accompagné d'un dégagement de chaleur qui rend le thermomètre stationnaire. Chaque arrêt correspond donc à la formation de combinaisons de plus en plus fusibles.

En résumé: 1° les métaux peuvent contracter entre eux de véritables combinaisons chimiques; 2° les alliages sont, le plus souvent, formés par la réunion d'une ou de plusieurs de ces combinaisons, avec excès de l'un des métaux constituants.

CARACTÈRES DES ALLIAGES

557. **Propriétés physiques. Densité.** — Si l'on calcule la densité d'un alliage par la règle ordinaire des mélanges, en supposant, par conséquent, le volume du composé égal à la somme des volumes des composants[1], on arrive rarement à trouver la densité véritable; le nombre calculé est tantôt supérieur, tantôt inférieur au nombre réel. Ainsi les alliages monétaires d'or et d'argent sont plus légers que ne l'indique la densité moyenne calculée; c'est le contraire pour le laiton et l'alliage des caractères d'imprimerie (plomb et antimoine). La combinaison a donc été suivie d'une dilatation pour les premiers, d'une contraction de la matière pour les derniers.

558. **Couleur.** — Elle est généralement grisâtre; toutefois, quand il

[1] La formule qui donne la densité des alliages binaires est $\Delta = \frac{(P+p)Dd}{Pd+pD}$, dans laquelle P et p sont le poids des métaux constituants, D et d leurs densités; Δ représente alors la densité moyenne, en admettant qu'il n'y ait pas de variation de volume.

y a un métal coloré en quantité suffisante, l'alliage est coloré. Exemples : alliage monétaire d'or, laiton ou cuivre jaune.

559. **Dureté, ductilité et ténacité.** — Les alliages sont pour la plupart plus durs, plus aigres, et ont ordinairement moins de ductilité et de ténacité que le plus ductile et le plus tenace des métaux constituants. Le bronze d'aluminium (aluminium et cuivre) offre une exception remarquable : il est beaucoup plus tenace que les deux métaux qui le constituent.

560. **Fusibilité.** — Elle est toujours plus grande que celle du métal le moins fusible entrant dans la composition de l'alliage; elle peut même être plus grande que celle de tous les métaux qui le constituent. En voici quelques exemples :

L'alliage formé de...	Plomb.....		fond à.. 290°
	Étain.....		
—	Plomb...	100	fond à... 241°
	Étain....	56	
—	Plomb...	100	fond à 186°
	Étain....	169	
—	Plomb...	100	fond à... 195°
	Étain....	282	
—	Bismuth...	8	fond à... 95°,5
	Plomb...	5	
	Étain....	3	
—	Bismuth...	5	fond à... 91°
	Plomb...	3	
	Étain....	2	

L'alliage de plomb et d'argent, contenant peu de ce dernier, est plus fusible que le plomb; enfin le potassium et le sodium donnent un alliage liquide à la température ordinaire.

561. **Liquation.** — Les alliages, chauffés graduellement vers leur point de liquéfaction, éprouvent souvent un phénomène particulier, connu sous le nom de *liquation*. Les métaux qui composent l'alliage s'unissent alors en proportions telles, qu'il en résulte une combinaison fusible à la température où la masse se trouve chauffée, cette combinaison s'écoule en laissant une carcasse métallique formée par une matière moins fusible que l'alliage primitif. En voici un exemple. On avait pensé, autrefois, prévenir les accidents produits par l'explosion des machines à vapeur, en faisant communiquer avec la chaudière un large tuyau fermé par une rondelle, d'alliage fusible, fondant à une température déterminée, inférieure de dix degrés à celle qui correspondait à la tension maximum que la vapeur devait atteindre; mais on a dû bientôt y renoncer. Il arrivait, en effet, que la vapeur, sans cependant

posséder la température de fusion de la plaque, y déterminait, au bout de quelque temps, une liquation qui la transformait en un crible, à travers lequel la vapeur s'échappait, en causant aux industriels un chômage d'autant plus fâcheux qu'ils ne l'avaient provoqué par aucune imprudence.

Le traitement des cuivres argentifères, pour l'extraction de l'argent, repose également sur le phénomène de liquation.

562. **Décomposition des alliages.**— Quand l'alliage contient un métal volatil, comme le zinc, la chaleur peut le décomposer, mais il faut une température bien plus élevée que celle de la volatilisation du zinc pour arriver à chasser de l'alliage les dernières traces de ce métal.

563. **Trempe.** — L'alliage de 94 parties de cuivre et de 6 parties d'étain constitue un bronze tellement cassant à froid, qu'on peut le pulvériser sous le marteau, lorsqu'il a été refroidi lentement ; mais si, au contraire, on le refroidit brusquement, en le *trempant* dans l'eau froide, il devient malléable et peut se façonner sous le marteau. Darcet avait cru que cette propriété, tout opposée à celle de l'acier, était utilisée par les Chinois dans le martelage de leurs instruments sonores, tels que les tamtams. Mais on sait aujourd'hui que cette opération se fait à chaud, car le bronze est malléable dans le voisinage du rouge.

564. **Propriétés chimiques. — Action de l'oxygène.** — L'action de l'oxygène est souvent moindre sur les alliages que sur les métaux qui le constituent. Exemple : l'alliage de fer et d'aluminium $FeAl^2$, qui est aussi inoxydable que l'aluminium. Il est facile de prévoir des exceptions à cette règle ; il est bien évident que les alliages formés par deux métaux pouvant donner, l'un, un oxyde acide, l'autre, un acide basique, s'oxyderont avec facilité, par suite de la tendance des éléments à former un sel en présence de l'oxygène.

Exemples : alliages d'étain et de plomb, d'antimoine et de potassium. Ces alliages, légèrement chauffés, brûlent avec une vive incandescence.

565. **Action des acides et de l'eau.** — On ne peut rien dire de bien général sur cette action. Toutefois, si l'on combine un métal attaqué par un acide avec un métal inattaquable, l'alliage pourra être très-difficilement ou nullement attaqué, si la proportion du dernier est prépondérante. Ainsi, les alliages d'or qui ne contiennent qu'un peu d'argent ne cèdent que très-difficilement ce métal à l'acide azotique. Il n'en est plus de même lorsque la proportion d'argent est considérable ; on peut, dans ce cas, enlever tout l'argent et laisser l'or à l'état de liberté. Il peut même arriver que le métal inattaquable se dissolve, quand la propor-

tion du métal attaquable est considérable. En voici un exemple : le platine se dissout dans l'acide azotique s'il est allié à une forte proportion d'argent.

L'alliage de Cooke, formé de 1 équivalent d'antimoine et 5 équivalents de zinc ($SbZn^5$), constitue des cristaux bien déterminés qui décomposent l'eau bouillante avec une remarquable facilité ; il se dégage alors des torrents d'hydrogène ; l'oxygène se porte sur l'antimoine et le zinc.

566. **Préparation des alliages.** — Lorsque les métaux sont oxydables, on fond leur mélange dans un creuset de terre, en ayant soin de le recouvrir de poussière de charbon destiné à réduire les oxydes ; si l'un des métaux est volatil, on l'ajoute rapidement aux autres métaux fondus ; on agite pour mélanger la masse et l'on coule rapidement. Ainsi, pour préparer le maillechort, alliage ternaire de cuivre, de nickel et de zinc, on fond d'abord le cuivre dans le creuset, on y ajoute ensuite le nickel (que l'on trouve ordinairement dans le commerce déjà allié à un peu de cuivre), et, quand la masse est bien fondue, on ajoute le zinc. Il y a toujours une petite perte de ce métal, due à la volatilisation ; la pratique de l'ouvrier lui indique la proportion excédant du zinc qu'il convient d'ajouter pour obtenir la composition cherchée.

Quand la masse de l'alliage est petite, il est facile, en l'agitant au moment où on le coule, d'obtenir un produit homogène ; il n'en est plus de même dans le cas où elle est considérable, surtout si l'alliage a une grande tendance à la liquation, comme cela arrive pour le bronze des canons. L'expérience a démontré, dans ce cas, qu'il convenait de surmonter le canon que l'on veut obtenir d'une *masselotte* très-considérable, c'est-à-dire de surmonter la masse liquide, qui, en se refroidissant, doit donner le canon, par une autre masse liquide très-considérable destinée à presser sur la première. On évite ainsi, en partie du moins, les effets fâcheux de la liquation ; la masse du canon devient alors plus homogène.

567. **Influence de la nature des métaux sur les qualités de l'alliage.** — Avant d'indiquer la composition des principaux alliages employés dans l'industrie, il est bon de faire connaître l'influence que paraissent exercer les principaux métaux en petite quantité sur les alliages dans lesquels ils entrent.

Le mercure, le bismuth, l'étain et le cadmium donnent de la fusibilité ; l'étain donne en outre de la dureté, et souvent même de la ténacité, s'il est en proportion un peu forte. Le plomb et le fer donnent de la dureté.

On utilise cette propriété du plomb pour le laiton des tourneurs. L'arsenic et l'antimoine rendent les alliages cassants.

COMPOSITION DES PRINCIPAUX ALLIAGES

Monnaie d'or	Or	900
	Cuivre	100
Bijouterie d'or	Or	750
	Cuiv. et arg.	250
Monnaie d'argent	Argent	900
	Cuivre	100
Vaisselle d'argent	Argent	950
	Cuivre	50
Bijoux d'argent	Argent	800
	Cuivre	200
Bronze d'aluminium	Cuivre	90 à 95
	Aluminium	10 à 5
Bronze monétaire et des médailles	Cuivre	94 à 96
	Étain	4 à 6
	Zinc	1 à 0,5
Bronze des canons	Cuivre	100
	Étain	11
Bronze des cloches	Cuivre	78
	Étain	22
Bronze des tamtams et cymbales	Cuivre	80
	Étain	20
Alliage des télescopes	Cuivre	67
	Étain	33
Chrysocale	Cuivre	90
	Zinc	10
Laiton	Cuivre	65
	Zinc	35
Maillechort	Cuivre	50
	Zinc	25
	Nickel	25
Caractères d'imprimerie	Plomb	80
	Antimoine	20
Métal anglais	Étain	100
	Antimoine	8
	Bismuth	1
	Cuivre	4
Alliage des pot. d'ét. : vaisselle et robinets	Étain	92
	Plomb	8
Mesures pour les liquides	Étain	82
	Plomb	18
Soudure des plombiers	Étain	66
	Plomb	33

CHAPITRE II

ACTION DE L'OXYGÈNE ET DE L'AIR SUR LES MÉTAUX. OXYDES

ACTION DE L'OXYGÈNE ET DE L'AIR

568. **Action de l'oxygène sec.** — Le potassium est avec le rubidium le seul métal capable d'absorber l'oxygène sec à la température ordinaire; mais tous les autres métaux, excepté l'or, le platine et l'argent, s'oxydent à une température plus ou moins élevée. La combustion des métaux dans l'oxygène ou dans l'air sec est d'autant plus vive qu'ils sont plus divisés. Ainsi, le cuivre provenant de la réduction, par l'hydrogène, d'un oxyde divisé, brûle vivement quand on le chauffe au rouge sombre; s'il est en masse compacte, il noircit seulement à sa surface, en se recouvrant d'une pellicule d'oxyde qui protége l'intérieur contre l'oxydation; il en est de même du fer; mais si nous portons un morceau de fer rouge dans l'oxygène, il y brûle en dégageant une vive lumière (44), parce que la haute température développée dans cette rapide combustion suffit pour fondre l'oxyde de fer formé; celui-ci tombe alors en gouttes incandescentes, en mettant à nu la surface du métal.

L'antimoine fondu, projeté dans l'air, y brûle aussi avec beaucoup de vivacité, parce que l'oxyde qui résulte de sa combustion est volatil. Enfin, si le métal est volatil, il brûlera nécessairement avec flamme, s'il est porté à une température suffisante; c'est le cas du zinc. La flamme ici est très-brillante, parce que l'oxyde de zinc, résultat de la combustion, est un produit fixe, dont les particules sont portées à l'incandescence par la chaleur de la flamme.

569. **Action de l'oxygène humide.** — L'oxygène humide paraît sans action sur la plupart des métaux ordinaires; mais il agit sur les métaux alcalins et alcalino-terreux, parce que ces corps ont la propriété de décomposer l'eau aux températures ordinaires. Il n'en est plus de même en présence des acides même très-faibles ou très-dilués; dans ce

cas, le métal s'oxyde facilement si l'oxyde qui tend à se former peut se combiner à l'acide. On utilise cette propriété, notamment dans la préparation de la céruse. (Carbonate de plomb.)

570. **Action de l'air humide.** — L'air humide agit comme l'oxygène humide en présence des acides faibles, à cause de l'acide carbonique qu'il contient. Le cuivre, le zinc s'y recouvrent à la longue d'une couche d'hydro-carbonate de cuivre et de zinc ; le fer s'y transforme peu à peu en rouille ou sesquioxyde de fer hydraté.

571. **Production de la rouille.** — On explique ordinairement ce dernier phénomène de la manière suivante : l'oxygène, dissous dans l'eau en présence de l'acide carbonique, s'unit au fer et tend à former du carbonate de protoxyde de fer ; mais ce corps se transforme, au contact de l'oxygène de l'air, en sesquioxyde de fer hydraté, en dégageant son acide carbonique ; de sorte qu'on n'obtient en définitive que ce dernier composé.

Pour montrer l'influence de l'acide carbonique dans l'oxydation du fer, on recouvre ce métal d'un lait de chaux, ou on le plonge dans une dissolution alcaline ; le métal se conserve alors sans altération, même dans une eau aérée, parce que l'acide carbonique est absorbé par l'alcali, à mesure qu'il se dissout dans le liquide. On sait, en effet, que les ustensiles en fer des savonniers, recouverts d'une couche de matière alcaline, ne se rouillent jamais.

On constate que la première tache de rouille met un temps très-long à se former, mais, une fois l'oxydation commencée, elle se propage avec rapidité, et le fer finit par s'oxyder en totalité ; c'est qu'il s'établit, entre la tache de rouille et le fer qui l'avoisine, un couple voltaïque dans lequel la rouille joue le rôle de pôle positif, et le métal celui de pôle négatif ; l'eau est alors décomposée ; son oxygène se porte sur le fer, avec lequel il se combine, et l'hydrogène se dégage et répand l'odeur infecte qu'il possède, quand on le prépare au moyen de la limaille de fer et de l'acide sulfurique étendu. Ordinairement, l'hydrogène est en trop petite quantité pour qu'on puisse constater sa présence ; mais, si l'on humecte d'eau une quantité un peu considérable de limaille de fer, on pourra au bout de quelque temps, une fois l'oxydation commencée, sentir l'odeur de l'hydrogène, et même recueillir ce gaz, si l'on introduit le mélange dans un flacon muni d'un tube abducteur. Il se forme en même temps de l'ammoniaque, dont on peut constater la présence dans presque toutes les taches de rouille, mais dont l'origine n'est pas bien connue.

Enfin, le fer se transforme complétement en rouille, parce que ce produit est poreux et laisse circuler dans ses pores l'air humide qui a toujours le contact du fer métallique. Il n'en est pas de même du zinc; l'hydro-carbonate formé à la surface du métal constitue une couche imperméable à l'air et le préserve de toute oxydation ultérieure.

572. **Altération du cuivre dans l'eau de mer.** — Le cuivre s'altère rapidement dans l'eau de mer ordinaire, parce qu'elle est aérée; tandis qu'il n'éprouve aucun changement dans l'eau de mer privée d'air par l'ébullition ou par le contact du vide. Dans le premier cas, il se forme d'abord un hydro-carbonate de cuivre, qui réagit sur les substances contenues dans l'eau de mer et notamment sur les chlorures de sodium et de magnésium. C'est de cette action que naissent le carbonate de soude que l'on trouve dans la dissolution, l'hydro-carbonate de magnésie et le sous-chlorure de cuivre vert, qui se précipitent au fond du vase où l'on fait l'expérience.

573. **Moyens de préserver les métaux de l'oxydation. — Doublage des navires.** — Le cuivre dont on recouvre les navires doit donc s'altérer rapidement; il est de la plus haute importance de chercher les moyens de le préserver de l'action corrosive de l'eau de mer. C'est ce qu'a fait H. Davy. Si l'on met en présence du cuivre un autre métal qui puisse former avec lui, dans l'eau de la mer, une pile dont le cuivre est le pôle positif, ce métal ne s'altère plus, parce que l'oxygène se porte sur l'autre métal, qui subit seul une altération plus ou moins profonde. Le zinc, le fer, la fonte de fer remplissent cette condition. Il suffit d'appliquer sur une feuille de cuivre une lame de fer ou de zinc, d'une surface supérieure à 1/150 de celle du cuivre, pour que ce métal soit absolument préservé, quelle que soit d'ailleurs la portion de la surface recouverte; avec des quantités plus petites de métal protecteur, le cuivre s'altère, mais d'autant moins qu'on se rapproche davantage de la proportion indiquée ci-dessus. On a néanmoins renoncé à l'emploi des métaux protecteurs pour le doublage des navires, parce que le courant électrique qui se produit dans l'eau de mer détermine sur la surface du cuivre la production de dépôts de carbonates de chaux et de magnésie, sur lesquels se fixent des multitudes de coquilles. La marche du navire se trouve considérablement ralentie par suite du frottement plus considérable qu'elles lui font éprouver contre le liquide. On se sert aujourd'hui de plaques d'un bronze contenant 96 pour 100 de cuivre et 4 pour 100 d'étain, que l'eau de mer altère fort peu d'ordinaire; mais les observations de H. Davy n'en sont pas moins impor-

tantes puisqu'elles nous donnent une méthode générale de préservation des métaux.

574. **Galvanisation du fer.** — Si l'on recouvre le fer d'une couche de zinc très-mince, ce métal devient le pôle négatif du couple formé par les deux métaux, et le fer ne subit aucune altération, tandis que le zinc s'oxyde; seulement, ce dernier phénomène est de courte durée, parce que l'hydro-carbonate de zinc produit forme une pellicule imperméable qui protége le reste (570).

575. **Peinture ou vernissage des métaux.** — Il est bien évident qu'une couche imperméable d'une substance autre que le carbonate de zinc produirait le même effet; aussi préserve-t-on les armes d'acier de la rouille en les recouvrant d'une légère couche de suif; les ferrements des maisons et les grilles de fer des monuments en déposant sur leur surface une couche de peinture à l'huile. On recouvre souvent d'une couche de vernis les pièces en cuivre des instruments de physique, pour les préserver de toute altération.

OXYDES MÉTALLIQUES

576. **État.** — Les oxydes métalliques sont tous solides à la température ordinaire; ils sont dépourvus de l'éclat métallique et conduisent assez mal la chaleur et l'électricité.

577. **Odeur.** — Ils sont tous inodores, excepté l'acide osmique.

578. **Densité.** — Leur densité surpasse toujours celle de l'eau; les oxydes des métaux alcalins (potassium, sodium, lithium) sont donc plus lourds que le métal dont ils dérivent; mais ordinairement le contraire a lieu, et les oxydes des métaux lourds sont relativement légers.

579. **Couleur.** — La couleur des oxydes est variable; elle change souvent avec les circonstances de leur préparation. Ainsi, l'oxyde de mercure HgO, préparé par voie humide, est jaune; il est rouge quand on l'obtient par la calcination ménagée de l'azotate. Les oxydes hydratés ont ordinairement une couleur différente de celle des oxydes anhydres. Ainsi, l'hydrate d'oxyde de cuivre est bleu; il devient noir en perdant son eau d'hydration. On le démontre en précipitant un sel de cuivre par la potasse; on obtient un précipité bleu, qui devient noir dans la liqueur où il s'est formé, si l'on porte celle-ci à l'ébullition.

580. **Solubilité.** — Les oxydes sont ordinairement insolubles dans l'eau; les oxydes de plomb, d'argent, la magnésie s'y dissolvent en très-

petite quantité et lui communiquent alors une réaction alcaline, que l'on peut facilement constater à l'aide du papier rouge de tournesol; la chaux, la baryte, la strontiane et l'oxyde de thallium s'y dissolvent assez facilement; la potasse et la soude y sont très solubles et contractent avec elles des combinaisons que la chaleur ne peut détruire.

581. **Action de la chaleur.**— Les oxydes des métaux précieux, or et argent, et de mi-précieux, mercure, palladium, sont complétement réduits par la chaleur; les autres sont, ou indécomposables, ou décomposables seulement en partie. Cette décomposition partielle se produit avec les oxydes très-oxygénés, et le résultat de l'opération est toujours l'oxyde inférieur, qui prend naissance quand on chauffe le métal au contact de l'air.

Exemples : 1° Le bioxyde de manganèse, chauffé au rouge, dégage le tiers de son oxygène et se transforme en oxyde rouge de manganèse d'après l'équation

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2.$$

2° L'acide chromique CrO^3 perd la moitié de son oxygène et se transforme en sesquioxyde de chrome :

$$2CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3.$$

La chaleur fond la plupart des oxydes indécomposables; il faut toutefois en excepter la chaux, la baryte, la magnésie, l'oxyde de chrome et l'alumine, qui sont infusibles dans nos foyers ordinaires. La chaux et la magnésie résistent même à la flamme du chalumeau à hydrogène et oxygène. L'oxyde de chrome, et surtout l'alumine, y fondent assez facilement; la baryte y est rapidement liquéfiée.

Enfin, la chaleur peut volatiliser quelques oxydes; ce sont les oxydes d'antimoine, l'acide osmique et l'acide molybdique.

582. **Action de l'électricité.** — On peut décomposer tous les oxydes métalliques en métal et oxygène par une pile suffisamment énergique : il faut en excepter toutefois l'alumine et tous les oxydes terreux.

583. **Caractères chimiques. — Action de l'oxygène.** — Un métal chauffé directement à l'air donne un oxyde qui est en général le plus stable de la série des composés qu'il peut former avec l'oxygène; il est alors évident que tout oxyde inférieur à ce terme, chauffé à l'air, devra s'y transformer en absorbant de l'oxygène.

Exemples : Le fer, en brûlant dans l'oxygène, donne l'oxyde Fe^3O^4; si donc on chauffe suffisamment à l'air le protoxyde de fer FeO, il y brûlera avec vivacité et se transformera en Fe^3O^4.

Il en est de même des protoxydes de manganèse et d'étain, qui se transformeront, l'un, en oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4; l'autre, en acide stannique SnO^2.

On peut, dans quelques cas, suroxyder, sous l'influence de l'oxygène ou de l'air, l'oxyde le plus stable d'une série, pourvu qu'on ne dépasse pas certaines limites de température. Nous en citerons deux exemples remarquables.

La baryte chauffée à l'air se transforme au rouge en bioxyde de baryum, qu'une température plus élevée peut décomposer; le protoxyde de plomb (massicot) PbO se transforme en minium $2PbO,PbO^2$, quand on le chauffe à l'air, à une température peu élevée. Au rouge le minium est décomposé et ramené à l'état de protoxyde de plomb.

L'oxygène peut également agir à froid sur les oxydes hydratés. Il est impossible, en effet, d'obtenir l'hydrate de protoxyde de fer pur en précipitant un sel de fer au minimum par un alcali; le précipité blanc de protoxyde de fer hydraté, qui apparaît d'abord, s'altère rapidement au contact de l'air. Il passe d'abord au noir, puis prend la teinte de rouille caractéristique du sesquioxyde de fer hydraté, dans lequel il se transforme.

584. **Action du soufre.** — 1° *Par voie sèche.* — Tous les oxydes métalliques sont décomposés à chaud par le soufre, excepté l'alumine et le sesquioxyde de chrome et les oxydes terreux; mais les produits varient avec la nature de l'oxyde.

Avec la potasse, la baryte et les oxydes analogues, il se produit un sulfure et un sulfate; la formule suivante rend compte de la réaction :

$$4BaO + 4S = 3BaS + BaO,SO^3.$$

Avec les autres métaux communs, qui ne donnent pas de sulfates indécomposables par la chaleur, il se produit un sulfure et de l'acide sulfureux. (Exemple : oxyde de cuivre et soufre, $2CuO + 3S = SO^2 + 2CuS$.) Il n'y a qu'une exception pour l'oxyde de plomb, parce que le sulfate de plomb est indécomposable par la chaleur.

Cette réaction suppose que le soufre est en excès; mais elle pourrait singulièrement se modifier si la proportion de l'oxyde était prédominante. Supposons, en effet, que l'on fasse agir 4 équivalents d'oxyde de plomb sur 1 équivalent de soufre, il se produira alors un sulfate de plomb et du plomb métallique :

$$S + 4PbO = PbO,SO^3 + 3Pb.$$

Avec deux équivalents d'oxyde de plomb et 1 équivalent de soufre, on

obtiendrait de l'acide sulfureux et du plomb métallique, d'après la formule

$$2PbO + S = 2Pb + SO^2.$$

Cette réaction est nécessaire, car si l'on admettait, pour un instant, la production du sulfure de plomb, il faudrait nécessairement supposer la formation du sulfate de plomb ou n'employer qu'une portion de l'oxyde de plomb, mais alors le sulfate de plomb ou l'oxyde réagirait sur le sulfure, pour le transformer en acide sulfureux, en donnant du plomb métallique. Les deux formules suivantes représentent ces réactions, qui sont très-importantes au point de vue de la métallurgie du plomb.

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$$
$$PbS + PbOSO^3, = 2Pb + 2SO^2.$$

2° *Action du soufre par voie humide.* — Si l'on fait bouillir de la fleur de soufre dans une dissolution alcaline de potasse ou dans de l'eau de baryte, on obtient un mélange de polysulfure et d'hyposulfite :

$$3KO + 6S = 2KS^2 + KO,S^2O^2,$$
$$3BaO + 6S = 2BaS^2 + BaO,S^2O^2.$$

585. **Action du chlore sec.** — Le chlore décompose la plupart des oxydes à la température du rouge; il se produit un chlorure en même temps qu'il se dégage de l'oxygène. On peut facilement le démontrer,

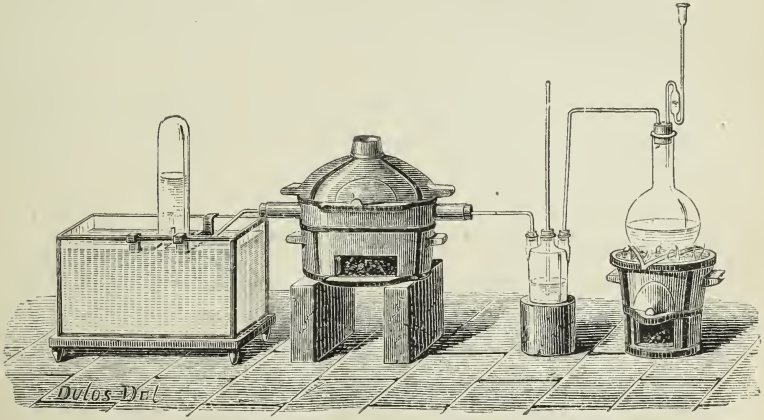


Fig. 127.

en faisant passer un courant de chlore sur de la chaux portée au rouge, dans un tube de porcelaine :

$$CaO + Cl = CaCl + O.$$

Il n'y a d'exception que pour les sesquioxydes et quelques oxydes de

métaux peu importants, sur lesquels le chlore seul est sans action. La figure 127 représente la décomposition de la chaux par le chlore. On produit le chlore à la manière ordinaire, et l'on fait passer le gaz à travers de la chaux contenue dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. L'oxygène qui se dégage est recueilli sur la cuve à eau.

586. **Action du chlore humide.** — Il joue le rôle d'oxydant sur quelques oxydes hydratés susceptibles de se suroxyder (oxydes de fer, de manganèse). On verse une dissolution de chlore sur le précipité qu'on obtient en précipitant une dissolution de protoxyde de fer par la potasse; immédiatement, ce précipité prend la teinte brune caractéristique du sesquioxyde de fer. Voici ce qui se passe dans cette réaction.

Le chlore décompose l'eau, forme de l'acide chlorhydrique et dégage de l'oxygène qui se porte sur le protoxyde de fer :

$$6FeO + 3Cl + 3HO = 3Fe^2O^3 + 3HCl.$$

Mais l'acide chlorhydrique formé, dissolvant une partie du sesquioxyde de fer :

$$3HCl + Fe^2O^3 = Fe^2Cl^3 + 3HO,$$

on a, en définitive :

$$6FeO + 3Cl + 3HO = 2Fe^2O^3 + Fe^2Cl^3 + 3HO.$$

Si l'on opérait en présence d'un alcali, tout le sesquioxyde de fer serait mis en liberté, parce que l'alcali saturerait l'acide chlorhydrique formé.

Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution froide et étendue de potasse ou sur un autre oxyde soluble hydraté, il se produit un hypochlorite et un chlorure.

$$2KO + 2Cl = KO,ClO + KCl.$$
$$2CaO + 2Cl = CaO,ClO + CaCl.$$

Tandis que l'on produit un chlorate et un chlorure si la dissolution de potasse est assez concentrée pour s'échauffer pendant la réaction, ou si l'on chauffe l'oxyde soluble pendant le passage du courant :

$$6KO + 6Cl = KO,ClO^5 + 5KCl.$$

Une réaction analogue se produit avec quelques oxydes faciles à réduire ; ils peuvent alors oxyder le chlore et produire de l'acide hypochloreux, qui reste en dissolution dans la liqueur. Exemple : chlore et oxyde de mercure en suspension dans l'eau. C'est le mode de préparation de l'acide hypochloreux.

587. **Action de l'hydrogène.** — L'hydrogène réduit les oxydes des métaux ordinaires, souvent même à une température peu élevée. Il est sans action sur les oxydes des métaux de la première section (potassium, calcium) et sur l'alumine, le sesquioxyde de chrome, la magnésie; les oxydes de manganèse et le bioxyde de baryum sont ramenés par l'hydrogène à l'état de protoxydes. L'appareil qui sert à la réduction des oxydes est représenté dans la figure 128. L'hydrogène préparé par

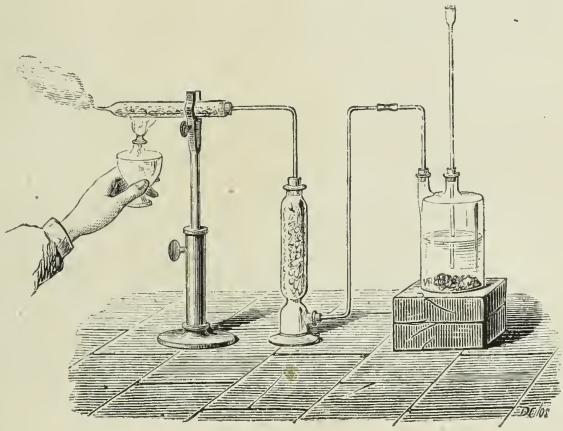


Fig. 128.

le zinc traverse une éprouvette contenant du chlorure de calcium, et se rend dans un tube effilé qui contient de l'oxyde à réduire; on chauffe celui-ci avec une lampe à alcool. L'expérience se fait d'ordinaire avec l'oxyde noir de cuivre; si le courant d'hydrogène est très-rapide, la réduction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière très-sensible. Avec le bioxyde de baryum, il y a aussi production de chaleur intense et d'une belle lumière verte, si l'on opère sur une quantité un peu notable de matière.

588. **Action du charbon.** — Le charbon réduit la plupart des oxydes à une température plus ou moins élevée; il n'y a d'exception que pour la magnésie, l'alumine et quelques oxydes terreux analogues. La chaux, la baryte, la strontiane ne sont décomposables par le charbon qu'avec la température élevée que l'on produit avec le chalumeau à hydrogène et oxygène. Le charbon est absolument sans action sur elles, aux températures des foyers ordinaires.

Les produits de la réaction du charbon sur les oxydes sont faciles à prévoir.

Chauffe-t-on un oxyde facile à réduire (comme l'oxyde d'argent ou

l'oxyde de mercure) avec du charbon, on obtient un dégagement d'acide carbonique, et le métal est mis en liberté.

Si l'on opère, au contraire, sur un oxyde difficile à réduire, ou, en d'autres termes, si la réaction ne s'opère qu'à une température élevée (oxyde de zinc, par exemple), il ne se dégage que de l'oxyde de carbone (435), le charbon étant supposé en excès, et le métal est mis en liberté.

589. **Action du phosphore à chaud.** — Avec les oxydes des dernières sections, il y a en général production d'acide phosphorique et de phosphure. Avec les oxydes de la première section, il se produit un phosphate et un phosphure. Exemple : préparation du phosphure de chaux (182). L'alumine et les oxydes analogues ne sont pas attaqués par le phosphore.

590. **Action des métaux.** — On peut dire en général qu'un métal réduit les oxydes des métaux appartenant à une classe supérieure. Aussi le potassium ou le sodium réduisent tous les oxydes métalliques, excepté toutefois l'alumine et quelques oxydes analogues, le fer réduit l'oxyde de plomb, etc. Quant aux produits de la réaction, ils peuvent varier suivant les circonstances.

CLASSIFICATION DES OXYDES

On a divisé les oxydes métalliques en cinq classes bien définies. On compte en effet :

1° des oxydes basiques;
2° — indifférents;
3° — acides;
4° — singuliers;
5° — salins.

591. **Oxydes basiques.** — Les oxydes basiques, qui forment la classe d'oxydes la plus nombreuse, possèdent la propriété de s'unir aux acides pour former de véritables sels; ils peuvent eux-mêmes se subdiviser en plusieurs groupes, qui sont :

1° Les *bases alcalines*, caractérisées par leur extrême solubilité et leur réaction énergique sur la teinture de tournesol rougie par les acides. Ce sont des caustiques violents. Ce groupe contient la potasse, la soude, la lithine, les oxydes de rubidium, de cæsium et de thallium; à l'exception de ce dernier, ils forment avec l'eau des hydrates indécomposables par la chaleur.

2° Les *bases alcalino-terreuses.* — Elles sont beaucoup moins solubles

dans l'eau que les précédentes, et forment des hydrates que la chaleur peut décomposer, l'hydrate de baryte excepté ; leur réaction alcaline sur le papier de tournesol est également prononcée. Ce groupe comprend la baryte, la strontiane, la chaux.

3° Les *bases terreuses*. — La solubilité de ces composés dans l'eau est à peu près nulle ; ils tirent leurs noms de l'apparence qu'ils présentent lorsqu'ils sont isolés; ils ressemblent alors à une argile blanche et happent comme elle à la langue quand ils sont desséchés. Ce groupe comprend la magnésie, la glucine, et beaucoup d'autres oxydes de métaux rares et peu connus.

4° Les *bases métalliques*. — On désigne sous ce nom les oxydes salifiables des métaux proprement dits, fer, cuivre, mercure, plomb, etc.

592. **Oxydes indifférents.** — On appelle *oxydes indifférents* des oxydes qui, tantôt s'unissent aux acides, tantôt s'unissent aux bases, pour former des sels.

L'alumine, l'oxyde de zinc, le sesquioxyde de chrome sont dans ce cas. On sait que l'alumine forme avec l'acide sulfurique un sel connu sous le nom de sulfate d'alumine ; elle peut également former des combinaisons bien définies avec la potasse, la soude, la baryte, la magnésie, dans lesquelles elle joue évidemment le rôle d'acide.

593. **Oxydes acides.** — Ce sont des composés doués de la réaction acide au papier de tournesol, quand ils sont solubles, et, dans tous les cas, pouvant toujours s'unir aux bases pour former des sels.

Ce groupe comprend un grand nombre de corps, nous en citerons quelques-uns seulement :

Acide chromique, acide stannique (bioxyde d'étain), acide osmique, acide plombique (bioxyde de plomb).

594. **Oxydes singuliers.** — Ces composés ne se combinent jamais avec les acides ni avec les bases ; ordinairement ils se transforment en bases quand on leur enlève de l'oxygène, et en acides quand on leur en ajoute.

Exemple : bioxyde de manganèse, bioxyde de baryum. Ces deux oxydes, traités par l'acide sulfurique, dégagent de l'oxygène et donnent alors des sulfates de baryte et de manganèse. Le bioxyde de manganèse, chauffé avec de la potasse et de l'azotate de potasse (qui peut fournir de l'oxygène), se transforme en acide manganique (MnO^3). C'est de cette manière que l'on obtient le manganate vert de potasse.

595. **Oxydes salins.** — On peut les considérer comme des sels dans lesquels un oxyde métallique joue le rôle d'acide, et un autre oxyde

joue le rôle de base. Ce dernier appartient toujours à la classe des bases salifiables.

L'oxyde rouge de manganèse, l'oyde magnétique de fer, le rubis spinelle, le minium appartiennent à cette classe.

Le rubis spinelle a pour formule MgO,Al^2O^3; il ne peut évidemment y avoir de doute sur sa composition, puisque la magnésie et l'alumine sont les seuls oxydes du magnésium et de l'aluminium. L'oxyde magnétique de fer, dont la composition est représentée par la formule Fe^3O^4, devra alors être envisagé comme résultant de l'union du sesquioxyde de fer avec le protoxyde, et l'on devra écrire sa formule FeO,Fe^2O^3; l'isomorphisme complet de l'alumine et du sesquioxyde de fer, d'une part, du protoxyde de fer et de la magnésie de l'autre, l'identité des formes cristallines du rubis spinelle et du fer magnétique, rendent cette hypothèse incontestable.

Des raisons du même genre ont fait attribuer à l'oxyde rouge de manganèse (Mn^3O^4) la formule MnO,Mn^2O^3, au minium (Pb^3O^4) la formule $2PbO,PbO^2$.

596. **Préparation des oxydes.** — On peut préparer les oxydes par un grand nombre de procédés; nous nous bornerons à énoncer les plus généraux ou ceux qui se présentent le plus naturellement à l'esprit.

1° *Oxydation du métal au contact de l'air.* — Ce procédé si direct d'obtenir les oxydes ne s'emploie néanmoins que pour quelques métaux. On prépare ainsi l'oxyde noir de cuivre, utilisé dans l'analyse organique, et les oxydes de plomb (massicot, minium), l'oxyde de zinc ou blanc de zinc.

2° *Calcination des sels.* — Ordinairement, on prépare les oxydes par la calcination de leurs sels; on peut employer dans ce but les carbonates, les sulfates et les azotates, décomposables par la chaleur. Les carbonates donneront en général un oxyde léger, mais qui peut retenir un peu du carbonate alcalin employé à précipiter le carbonate métallique; les sulfates ont l'inconvénient de donner des oxydes qui retiennent généralement un peu de soufre; les azotates donnent un oxyde dense, compacte et parfaitement pur, quand le sel est bien préparé. On emploiera donc de préférence les azotates pour la préparation des oxydes, d'autant plus que ce procédé s'applique à tous les oxydes, les alcalis exceptés.

3° *Par précipitation.* — Si l'on veut préparer un oxyde insoluble dans l'eau, du sesquioxyde de fer par exemple, il suffira de verser dans une dissolution d'un sel de cet oxyde une dissolution d'ammoniaque; le pré-

cipité, convenablement lavé, donnera du sesquioxyde de fer hydraté. On le calcine, si on veut l'avoir anhydre. Ce procédé est applicable à la préparation de la plupart des oxydes métalliques et des terres.

État naturel. — On trouve un grand nombre d'oxydes cristallisés dans la nature ; nous nous contenterons d'indiquer ici les principaux, en renvoyant le lecteur, pour plus de détails, aux traités de minéralogie ; ce sont les oxydes de fer (fer oligiste, Fe^2O^3, le fer aimant, Fe^3O^4, la limonite ou sesquioxyde de fer hydraté) ; les oxydes de manganèse (pyrolusite ou bioxyde de manganèse, MnO^2), l'acerdèse (sesquioxyde hydraté, etc.); le corindon ou alumine cristallisée, Al^2O^3, la cassitérite ou bioxyde d'étain, SnO^2.

597. **Reproduction artificielle des oxydes cristallisés.** — On est parvenu à reproduire la plupart des oxydes naturels, avec leur forme cristalline, en employant divers procédés.

1° *Action de la vapeur d'eau sur les chlorures.* — Gay-Lussac, en décomposant le chlorure de fer par la vapeur d'eau, a obtenu le fer oligiste, Fe^2O^3. Ce procédé a été généralisé par divers expérimentateurs ; il a permis d'obtenir l'oxyde rouge de manganèse (Mn^3O^4), l'oxyde d'étain (SnO^2).

2° *Méthode d'Ebelmen.* — Nous avons déjà vu (8) qu'elle consiste à dissoudre les oxydes simples ou composés qu'on veut obtenir en cristaux, dans de l'acide borique fondu contenu dans un vase de platine ; en faisant évaporer cet acide dans un four à porcelaine, on obtient l'alumine cristallisée (corindon), le rubis spinelle (Al^2O^3,MgO), le cymophane (Al^2O^3,GlO), etc.

Ce procédé peut également s'appliquer avec succès à la reproduction des silicates et de toutes combinaisons de matières fixes.

3° *Méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron.* — En chauffant des fluorures métalliques dans un creuset de charbon à la partie supérieure duquel se trouve une petite capsule de platine contenant de l'acide borique, on reproduit un certain nombre d'oxydes cristallisés. A une température élevée, les vapeurs d'acide borique et de fluorure réagissent et donnent du fluorure de bore volatil et de l'oxyde bien cristallisé. On a reproduit de cette manière les corindons diversement colorés, la glucine, etc.

Cette méthode remarquable peut également s'appliquer à la reproduction des silicates, en remplaçant l'acide borique par l'acide silicique.

A côté de ces méthodes, il en est de plus particulières qui permettent

également d'obtenir des oxydes cristallisés. Ainsi, M. Gaudin a obtenu du corindon en cristaux assez volumineux, en calcinant fortement un mélange d'alun et de charbon. J'ai fait voir que la décomposition des sulfates, retardée par la présence des sulfates alcalins, donnait des oxydes cristallisés (glucine, magnésie, oxyde rouge de manganèse, oxyde de nickel), et que la calcination des phosphates d'alumine, de fer et d'urane, en présence du sulfate du soude en excès, donne également le corindon, Al^2O^3, le fer aimant, Fe^3O^4, et l'oxyde d'urane, U^3O^4, cristallisés.

CHAPITRE III

ACTION DU SOUFRE SUR LES MÉTAUX. — SULFURES MÉTALLIQUES

598. **Action du soufre sur les métaux.** — Le soufre sec n'agit sur aucun métal à la température ordinaire, mais il se combine avec le plus grand nombre à une température plus ou moins élevée, en dégageant souvent beaucoup de chaleur et de lumière.

Nous rappellerons l'action énergique qui se produit lorsqu'on chauffe un mélange de soufre et de tournure de cuivre. Nous nous sommes servi de cet exemple pour mettre en évidence le dégagement de chaleur qui accompagne ordinairement la combinaison des corps.

Le soufre et le mercure réagissent violemment l'un sur l'autre à une température peu élevée ; il importe même de ne faire cette expérience que sur une petite quantité de matière ; car il peut arriver qu'elle soit accompagnée d'une explosion résultant de la vaporisation instantanée du sulfure de mercure formé.

Les métaux sur lesquels le soufre a peu d'action sont peu nombreux : ce sont le zinc, l'aluminium, l'or, le platine, et les métaux voisins (rhodium, iridium, ruthénium).

Il est remarquable de voir le zinc résister à l'action directe du soufre ; les sulfures sont en effet les analogues des oxydes, on aurait donc pu penser que le zinc, si facilement oxydable, se sulfurerait avec la même facilité. Mais l'expérience à cet égard ne laisse aucun doute ; on peut distiller du soufre dans une cornue en présence du zinc, sans que ce métal soit altéré.

599. **Action du soufre en présence de l'eau.** — Si l'on opère en présence de l'eau, la réaction du soufre sur le métal peut avoir lieu même à froid. On mélange 2 parties de limaille de fer et 1 partie de fleur de soufre avec un peu d'eau tiède, de manière à former une pâte consistante, que l'on introduit dans une fiole munie d'un tube abduc-

teur ; au bout de quelques instants, on voit le mélange s'échauffer et noircir ; des torrents de vapeur d'eau se dégagent du tube, et il ne reste plus, à la fin de la réaction, que du sulfure de fer hydraté. Lémeri, à qui l'on doit cette expérience, la faisait en enfouissant le mélange humide de soufre et de fer sous une couche de terre peu épaisse, que la vapeur d'eau, par sa force expansive, soulevait au moment de la réaction ; il croyait reproduire ainsi le phénomène naturel des volcans : de là le nom de *volcan de Lémeri*, que porte encore aujourd'hui cette expérience.

Le cuivre, dans les mêmes circonstances, s'altère également avec beaucoup de rapidité.

600. **Propriétés physiques.** — Les sulfures ont ordinairement l'éclat métallique (galène, PbS); ils sont opaques, excepté le sulfure de zinc (blende) et le sulfure de mercure (cinabre), qui sont transparents. Ils conduisent, pour la plupart, assez mal la chaleur et l'électricité ; on peut cependant employer le sulfure d'argent pour métalliser les surfaces des fleurs ou des fruits que l'on veut recouvrir de cuivre ou d'argent par galvanoplastie [1]. Le bisulfure d'étain ou or mussif a été utilisé pendant très-longtemps pour recouvrir les frottoirs des machines électriques.

Les sulfures sont cassants ; leurs couleurs sont très-variées, et pour un même sulfure, elles dépendent souvent du mode de préparation. Ainsi, le sulfure de mercure obtenu par précipitation est noir ; par voie sèche, il est d'un brun rouge. On ne devra donc pas s'étonner de voir la couleur des sulfures naturels différer notablement parfois de la couleur des sulfures artificiels de même composition. Ainsi le sulfure naturel d'antimoine est noir, le sulfure obtenu par la réaction de l'acide sulfhydrique sur les sels d'antimoine est jaune orangé. Le sulfure de zinc est blanc, le sulfure de manganèse a la couleur de la chair, le bisulfure d'étain, les sulfures d'arsenic, le sulfure de cadmium sont jaunes ; la nuance de ce dernier est très-belle, aussi l'emploie-t-on dans la peinture sous le nom de *jaune de cadmium ;* le protosulfure d'étain est brun marron caractéristique ; le sulfure de mercure naturel ou obtenu par voie sèche donne une poudre d'une belle nuance rouge, les sulfures de cuivre, de plomb, le sulfure de mercure, obtenus par précipitation, sont noirs [2].

[1] On trempe la fleur dans une solution de collodion, contenant de l'azotate d'argent ; on l'expose ensuite à l'action de vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque.

[2] Il est important de connaître les couleurs des sulfures ; elles fournissent un caractère important pour l'analyse des sels métalliques.

Les sulfures sont généralement inodores, le sulfhydrate d'ammoniaque, qui est très-volatil, possède une odeur forte et caractéristique; les sulfures alcalins et alcalino-terreux, facilement décomposables par l'acide carbonique de l'air, dégagent toujours une légère odeur d'œufs pourris (acide sulfhydrique). Ils sont insolubles dans l'eau, excepté les sulfures de potassium, de sodium, de calcium, de baryum, de strontium et de magnésium.

601. **Action de la chaleur**. La chaleur volatilise un grand nombre de sulfures sans les décomposer : tels sont les sulfures d'arsenic et de mercure, qui sont réduits en vapeurs bien au-dessous du rouge; les sulfures de cadmium, le protosulfure d'étain, qui se volatilisent au rouge, etc. Les métaux précieux, or, platine et congénères, donnent des sulfures décomposables au rouge vif. Le sulfure d'argent est seul excepté. Le sulfure de mercure lui-même peut se décomposer avec explosion quand on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. On voit donc que les métaux dont les oxydes sont décomposables par la chaleur donnent ordinairement des sulfures décomposables par cet agent. Toutefois, les sulfures sont plus stables que les oxydes correspondants.

Enfin, la chaleur décompose partiellement les sulfures supérieurs des métaux communs. Ainsi, le bisulfure d'étain est ramené à l'état de protosulfure à la température du rouge; le sulfure d'antimoine Sb^2S^5 est ramené à l'état de sulfure ordinaire Sb^2S^3; la pyrite martiale FeS^2 perd la moitié de son soufre.

602. **Propriétés chimiques. — Action de l'oxygène.** — Cette action est très-importante, surtout au point de vue métallurgique, parce que les sulfures sont les minerais les plus abondants des métaux. Nous l'indiquerons ici avec quelques détails[1].

1° Les sulfures solubles dans l'eau, c'est-à-dire les sulfures alcalins, alcalino-terreux et le sulfure de magnésium, se transforment au contact de l'air ou de l'oxygène, et sous l'influence d'une température élevée, en sulfates, comme l'indique la formule.

$$MS + 4O = MO,SO^3.$$

Cette réaction pouvait naturellement se prévoir, car l'expérience démontre que les sulfates de ces métaux sont indécomposables par la chaleur. Il faut en excepter toutefois le sulfate de magnésie; mais comme

[1] L'opération qui consiste à faire réagir l'oxygène de l'air sur un sulfure, à une température élevée, porte le nom de *grillage*.

ce sel ne se décompose qu'à une température fort élevée, et qu'on n'atteint pas dans la plupart des cas, on doit nécessairement le placer à côté des sulfates véritablement indécomposables ; mais il est bien entendu que si l'on opérait à une température assez élevée pour produire la décomposition du sulfate, le résidu de l'opération serait de la magnésie.

2° Les sulfures des métaux ordinaires, sulfures de fer et de cuivre, par exemple, donnent à une température peu élevée un mélange de sulfate et d'oxyde, en même temps qu'un dégagement d'acide sulfureux. Si l'on effectue le grillage à la température du rouge, à laquelle les sulfates de fer et de cuivre sont décomposables, il ne se produit que de l'oxyde et de l'acide sulfureux. Cette dernière réaction se représente par la formule $MS + 3O = MO + SO^2$. Le sulfure d'aluminium donnerait les mêmes produits.

3° Enfin, les sulfures des métaux précieux, platine, or, mercure, etc., donnent, quand on les grille, pour résidu le métal lui-même ; il se dégage alors de l'acide sulfureux. Il ne peut en être autrement, puisque leurs sulfates et leurs oxydes sont facilement détruits par la chaleur. Le sulfure d'argent donne, au contraire, à la température du rouge cerise, du sulfate d'argent, parce que l'oxyde d'argent, quoique très-instable lorsqu'il est isolé, donne avec les acides des sels très-stables. Mais, à une température élevée, le sulfure d'argent donnerait les mêmes produits que l'or, le platine et le mercure, parce que le sulfate d'argent ne peut exister à cette température.

Les sulfures alcalins très-divisés s'enflamment dès qu'ils ont le contact de l'air ; c'est ce qui arrive avec le sulfure de potassium, préparé en calcinant au rouge dans une cornue un mélange de deux parties de sulfate de potasse et une partie de noir de fumée ; de là le nom de *pyrophores* donné à ces produits.

603. **Action de l'oxygène humide.** — Les sulfures alcalins humides ou en dissolution absorbent l'oxygène de l'air ; cette propriété a été utilisée pour la première fois par Scheele, dans l'analyse de l'air atmosphérique : il en est de même des sulfures de fer très-divisés que l'on trouve dans les houillères ; ils se transforment alors en sulfate de fer hydraté ($FeO, SO^3, 7HO$) et dégagent quelquefois assez de chaleur, dans cette circonstance, pour enflammer les amas de houille au milieu desquels se produit d'ordinaire ce phénomène.

Mais il est surtout intéressant d'étudier l'action de l'air atmosphérique sur les dissolutions de sulfures alcalins et alcalino-terreux. Dans

ce cas, les réactions se compliquent légèrement, à raison de la présence de l'acide carbonique; aussi nous la séparerons en deux phases. Nous admettrons que, dans la première, l'oxygène chasse la moitié du soufre, qui se porte sur la moitié du sulfure non décomposée; il produit en même temps une base qui s'unit à l'acide carbonique de l'air.

La formule suivante rend compte de la réaction :

$$2BaS + CO^2 + O = BaS^2 + BaO,CO^2$$

Dans la seconde, l'action de l'oxygène continue; le bisulfure se transforme en hyposulfite :

$$BaS^2 + 3O = BaO,S^2O^2.$$

604. **Action du chlore.** — L'action du chlore sur les sulfures est facile à prévoir. Il est évident qu'il se produira, à une température convenable, mais en général peu élevée, un chlorure métallique, d'une part, et, d'autre part, du chlorure de soufre :

$$MS + 2Cl = MCl + ClS.$$

En présence de l'eau, il se produirait un chlorure métallique et de l'acide sulfurique, parce que le chlorure de soufre est décomposable par l'eau en produits qui s'oxydent sous l'influence du chlore, en se transformant en acide sulfurique :

$$MS + 4Cl + 4HO = MCl + SO^3,HO + 3HCl.$$

Toutefois, cette oxydation du soufre ne s'effectue facilement que dans une dissolution alcaline; le métal est alors précipité à l'état d'oxyde.

605. **Action de l'hydrogène.** — L'hydrogène réduit quelques sulfures à une température peu élevée, en donnant de l'hydrogène sulfuré; le métal est mis en liberté. On le démontre sur les sulfures de mercure et d'antimoine, en se servant du même appareil que pour la réduction des oxydes par l'hydrogène (fig. 129).

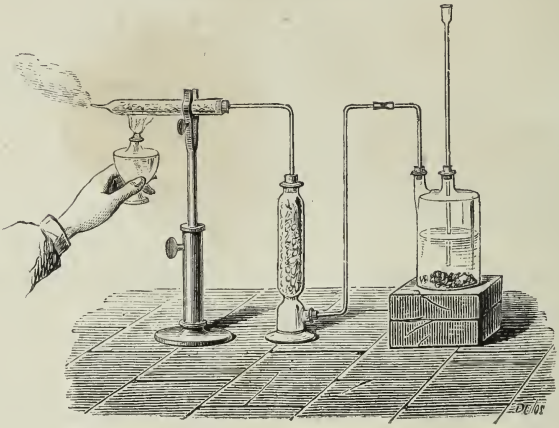
606. **Action des autres métalloïdes.** — Cette action a été peu étudiée; nous n'en dirons donc que fort peu de chose. Le charbon, chauffé en présence de quelques sulfures pouvant céder une portion de leur soufre, à une température élevée, donne du sulfure de carbone.

Exemple : bisulfure de fer et charbon :

$$2FeS^2 + C = 2FeS + CS^2.$$

Le bore, chauffé avec le sulfure de plomb, donne du plomb métallique et du sulfure de bore.

607. **Action des métaux.** — Les métaux peuvent décomposer certains sulfures ; ainsi, on emploie industriellement le fer pour mettre en liberté le plomb du sulfure de plomb :



$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

On peut ranger les sulfures les plus importants dans l'ordre suivant,

Fig. 129.

indiquant que le métal qui précède peut déplacer tous ceux qui le suivent de leurs sulfures, en s'emparant du soufre.

Sulfures de cuivre,	Sulfures de plomb,
— de fer,	— d'argent,
— d'étain,	— d'antimoine.
— de zinc.	

(Il est remarquable de voir le zinc, que l'on ne peut combiner directement au soufre, décomposer les sulfures de plomb, d'argent et d'antimoine.)

608. **Action de l'eau sur les sulfures.** — La vapeur d'eau décompose un grand nombre de sulfures, à une température peu élevée ; il se produit un oxyde métallique correspondant et de l'hydrogène sulfuré.

609. **Classification des sulfures.** — On peut classer les sulfures absolument comme les oxydes, car ils présentent les analogies les plus étroites avec ces composés. On a, en effet, des sulfures basiques, indifférents, acides, singuliers et salins, caractérisés par les mêmes propriétés que les oxydes.

Les sulfures de potassium, de sodium, de calcium et d'ammonium sont essentiellement alcalins.

Les sulfures d'antimoine, d'étain, d'or, de platine, sont des sulfures acides, c'est-à-dire capables de former de véritables sels dans lesquels l'oxygène est remplacé par du soufre. Exemple : antimoniate de potasse, KO, Sb^2O^5; sulfantimoniate de sulfure de potassium, KS, Sb^2S^5.

Tous les sulfures acides sont insolubles dans l'eau.

C'est surtout entre les sulfures et les oxydes de la première section que l'on trouve les plus grandes ressemblances; nous allons les faire ressortir par quelques exemples.

On connaît en effet des monosulfures, des polysulfures et des sulfhydrates de sulfures.

Les monosulfures MS sont les analogues des oxydes anhydres MO; comme ces derniers, ils constituent de véritables bases; les polysulfures MS^n sont les analogues des peroxydes de cette section ; ils peuvent, dans les mêmes circonstances, donner des composés correspondants. Ainsi, le bioxyde de baryum et l'acide chlorhydrique donnent de l'eau oxygénée ($BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2$) ; le bisulfure de calcium et l'acide chlorhydrique donnent le bisulfure d'hydrogène ($CaS^2 + HCl = CaCl + CaS^2$). Quant aux sulhydrates de sulfures (potassium, sodium, ammonium), ils correspondent aux bases hydratées. Ils présentent, en effet, la plus grande ressemblance dans leurs réactions, comme on peut s'en assurer par le tableau suivant :

$$KS,HS + HCl = KCl + 2HS.$$
$$KO,HO + HCl = KCl + 2HO.$$
$$KS,HS + CS^2 = KS,CS^2 + HS.$$
$$KO,HO + CO^2 + KO,CO^2 + HO.$$

610. **Caractères distinctifs des sulfures.** — Les caractères distinctifs des sulfures sont indiqués au chapitre X. Nous ne ferons connaître ici que les moyens de distinguer les monosulfures alcalins des polysulfures ou des sulfhydrates de sulfures.

Si l'on verse dans une dissolution de sulfhydrate de sulfure une dissolution de chlorure de plomb, on obtient un précipité noir de sulfure de plomb, avec dégagement d'acide sulfhydrique :

$$PbCl + KS,HS = PbS + KCl + HS.$$

Le monosulfure de potassium n'aurait pas donné le dégagement d'acide sulfhydrique, comme il est facile de s'en convaincre d'après la formule suivante :

$$PbCl + KS = PbS + KCl.$$

L'acide chlorhydrique, versé goutte à goutte dans un polysulfure, dégage de l'acide sulfhydrique et donne en outre un dépôt laiteux de soufre :

$$HCl + KS^2 = HS + KCl + S.$$

611. **Préparation des sulfures.** — Nous indiquerons les principaux procédés.

1° *En faisant agir la vapeur de soufre sur le métal.* — Ce procédé très-général s'applique particulièrement à la préparation des sulfures de mercure et de fer.

2° *Action de l'acide sulfhydrique sur les oxydes.* — On prépare ainsi les sulfures et sulfhydrates alcalins ; il suffit de faire passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à refus dans une dissolution de potasse pour obtenir le sulfhydrate de sulfure de potassium ; en ajoutant à la liqueur ainsi obtenue un volume de dissolution de potasse égal à celui que l'on a d'abord employé, on obtiendra le monosulfure parfaitement pur :

$$KS,HS + KO,HO = 2KS + 2HO.$$

3° *Action de l'acide sulfhydrique ou des sulfures sur les dissolutions salines.* — On obtient ainsi un grand nombre de sulfures métalliques, souvent hydratés. On emploie de préférence l'acide sulfhydrique pour précipiter les sels d'or, de platine, d'étain, de mercure, de plomb et de cuivre; un excès de sulfure alcalin dissoudrait en effet les sulfures acides; on doit employer les sulfures alcalins si l'on veut précipiter complétement les sels de fer, de zinc et de manganèse.

4° *Réduction des sulfates par l'hydrogène ou le charbon.* — Ce procédé s'emploie surtout pour préparer les monosulfures de potassium, sodium, baryum; il ne réussirait évidemment pas dans le cas des sulfates facilement décomposables (694).

5° *Action du sulfure de carbone et du charbon.* — Le sulfure d'aluminium et quelques sulfures analogues s'obtiennent en faisant passer du sulfure de carbone en vapeurs sur un mélange d'oxyde et de charbon porté au rouge blanc, dans un tube de porcelaine.

6° *Action du soufre sur les oxydes solubles.* — On prépare les polysulfures alcalins en faisant bouillir la dissolution de leurs oxydes avec de la fleur de soufre en excès (polysulfure de calcium) ou en faisant chauffer un alcali avec un excès de soufre (polysulfure de potassium).

612. **État naturel.** — Les sulfures sont très-abondants dans la nature. Les plus importants sont la galène ou sulfure de plomb, les sulfures de cuivre, d'argent, de zinc (blende), de fer (pyrite) et de mercure (cinabre). C'est de ces sulfures que l'on extrait les métaux que nous venons de mentionner. Le fer seul fait exception, parce qu'on peut l'extraire plus facilement de ses oxydes.

CHAPITRE IV

ACTION DU CHLORE SUR LES MÉTAUX. — CHLORURES

613. Le chlore peut se combiner directement avec tous les métaux, le platine, le rhodium, l'iridium et le ruthénium exceptés. A la température ordinaire, il est sans action sur le fer, mais il agit vivement sur quelques métaux divisés. On fait l'expérience sur du cuivre divisé obtenu par la réduction de l'oxyde, ou sur de l'antimoine pulvérisé, que l'on projette dans un flacon rempli de chlore. Il y a alors dégagement de chaleur et de lumière. A une température ordinairement peu élevée, presque tous les métaux attaqués brûlent vivement dans le chlore, parce que le chlorure qui prend naissance est ordinairement volatil ; de sorte que le métal se trouve toujours au contact du chlore.

614. **Propriétés physiques des chlorures.** — On connaît quelques chlorures liquides à la température ordinaire, ce sont les chlorures d'étain ($SnCl^2$), le chlorure de titane ($TiCl^2$) et le chlorure d'antimoine (Sb^2Cl^5), correspondant, comme on le voit à l'inspection de leur formule, aux acides stannique, titanique et antimonique. Ces chlorures émettent des fumées abondantes à l'air et possèdent une odeur très-forte. Les autres sont solides et dépourvus d'odeur. La couleur des chlorures est variable, mais beaucoup sont incolores ; elle varie d'ailleurs suivant que le chlorure est anhydre ou hydraté. Exemple : le chlorure de fer anhydre est blanc ; il est vert émeraude quand il est hydraté.

615. **Action de la chaleur.** — La chaleur peut volatiliser presque tous les chlorures. Pour un même métal, le composé le plus chloruré est le plus volatil. Exemples : le sesquichlorure de fer et le bichlorure d'étain sont plus volatils que le protochlorure de fer et le protochlorure d'étain. Les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux, le chlorure de magnésium, de manganèse, de plomb et d'argent, ne sont pas

assez volatils pour être distillés, mais ils émettent néanmoins d'abondantes vapeurs dans un courant de gaz ou dans une flamme de température élevée.

Les chlorures d'or, de platine, de rhodium, d'iridium, de palladium et de ruthénium sont décomposés par la chaleur en chlore, qui se dégage, et en métal. Toutefois, une chaleur ménagée peut en amener quelques-uns à un degré de chloruration inférieur. C'est en chauffant modérément le chlorure de platine, $PtCl^2$, que l'on obtient le protochlorure, PtCl. Le même effet se produit avec le chlorure de cuivre CuCl, qui perd au rouge la moitié de son chlore et se transforme en sous-chlorure, Cu^2Cl.

616. **Action de la lumière.** — Le chlorure d'argent, exposé aux rayons solaires, noircit avec rapidité; d'après Gay-Lussac, il perd alors la moitié de son chlore. Ainsi altéré, il est insoluble dans les dissolvants ordinaires du chlorure d'argent. On sait comment cette propriété a été utilisée dans l'art de la photographie. Le sous-chlorure de cuivre, tenu en suspension dans l'eau et renfermé dans un vase fermé, noircit également, mais avec moins de rapidité.

617. **Action de l'électricité.** — On peut décomposer les chlorures en chlore et en métal au moyen du courant de la pile. M. Bunsen a obtenu le magnésium, puis, avec M. Mathiessen, le baryum, le strontium et le calcium, en faisant passer un courant d'intensité convenable dans les chlorures fondus. M. H. Sainte-Claire Deville a appliqué cette méthode avec succès à la préparation de l'aluminium; seulement, comme le chlorure d'aluminium n'est pas fusible, on lui substitue le chlorure double d'aluminium et de sodium.

618. **Action de l'oxygène.** — L'oxygène est sans action bien sensible sur les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux, dans lesquels le chlore et le métal sont réunis par une affinité puissante. Il en est de même pour les chlorures des métaux des deux dernières sections (mercure, argent, or, etc.), pour lesquels ce gaz n'a qu'une affinité très-faible, mais il décompose la plupart des autres chlorures; il donne un oxyde et met le chlore en liberté.

619. **Action du soufre.** — Le soufre est sans action sur les chlorures de la première section, sur ceux de magnésium et d'aluminium; il agit, au contraire, sur la plupart des autres chlorures en produisant un sulfure métallique et du chlorure de soufre.

620. **Action de l'hydrogène.** — L'hydrogène réduit la plupart des chlorures, c'est-à-dire qu'il produit de l'acide chlorhydrique, et le mé-

tal est mis en liberté; sont exceptés : les chlorures de la première section, le chlorure de magnésium, le chlorure d'aluminium et ses analogues. L'expérience se fait très-facilement sur le chlorure d'argent. On opère dans l'appareil qui sert à démontrer la réduction des oxydes par l'hydrogène (587); le dégagement d'acide chlorhydrique est constaté soit au moyen d'un papier de tournesol, qui rougit, soit par l'ammoniaque, qui donne avec ce gaz d'épaisses fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque.

621. **Action des autres métalloïdes.** — Elle est peu connue; toutefois on peut affirmer que l'azote et le charbon sont sans action sur les chlorures; le phosphore, le bore et le silicium peuvent, au contraire, agir sur plusieurs chlorures métalliques et donner des chlorures de phosphore, de bore ou de silicium, en même temps que des phosphures, borures ou siliciures métalliques.

622. **Action des métaux.** — En général, les métaux d'une section réduisent les chlorures des métaux suivants; mais les chlorures d'aluminium et de magnésium ne sont réduits que par les métaux alcalins. On se sert depuis très-longtemps de ces réactions pour chlorurer des métaux, tels que l'antimoine et l'étain, au moyen du bichlorure de mercure. C'est même en chauffant les alliages d'étain et d'or avec le bichlorure de mercure que l'on sépare encore quelquefois ces deux métaux, souvent réunis, dans les matières d'or qui proviennent des déchets de fabrication. L'étain passe à l'état de chlorure métallique, qui se volatilise avec le mercure; l'or reste. Enfin, M. Wöhler a isolé, pour la première fois, l'aluminium, le glucinium et le zirconium de leurs chlorures, en traitant ceux-ci par le potassium, qui s'empare du chlore.

Le bichlorure de mercure cède la moitié de son chlore aux métaux voisins, tels que l'argent; mais il est sans action sur l'or, le platine et ses congénères.

623. **Action de l'eau.** — L'eau dissout presque tous les chlorures; il n'y a d'exceptés que les chlorures d'argent et de sous-oxyde de mercure, le sesquichlorure de chrome et les sous-chlorures peu importants de platine et de rhodium. Le chlorure de plomb y est peu soluble; enfin, elle en décompose quelques-uns à la température ordinaire; ce sont les chlorures d'antimoine, de titane, de bismuth, etc.

1° Avec le chlorure de titane, il se produit de l'acide chlorhydrique et de l'acide titanique :

$$TiCl^2 + 2HO = TiO^2 + 2HCl.$$

2° Le chlorure d'antimoine Sb^2Cl^3 donne en présence de l'eau un précipité blanc, connu des anciens chimistes sous le nom de *poudre d'Algaroth*, formé par la combinaison de l'oxyde d'antimoine résultant de la décomposition d'une partie du chlorure par l'eau, avec une portion du chlorure non décomposé. Ce composé est désigné sous le nom d'*oxychlorure d'antimoine :*

$$3Sb^2Cl^3 + 6HO = 2Sb^2O^3, Sb^2Cl^3 + 6HCl.$$

Le chlorure de bismuth Bi^2Cl^3 produit le même effet ; on peut même obtenir l'oxychlorure de bismuth, $2Bi^2O^3, Bi^2Cl^3$, sous forme de petites paillettes cristallisées, d'aspect nacré.

3° Les chlorures des métaux terreux, chlorures de magnésium, aluminium, et les chlorures de fer se dissolvent dans l'eau à la température ordinaire, sans présenter de phénomènes particuliers ; mais, si l'on vient à évaporer leurs dissolutions, il se dégage de l'acide chlorhydrique en même temps qu'il se produit un oxyde métallique.

4° Tous les autres chlorures peuvent être évaporés de leur dissolution sans aucune altération, mais presque tous sont décomposés par la vapeur d'eau à une température suffisamment élevée.

624. **Hypothèses sur la constitution des chlorures dissous.** — La décomposition éprouvée par le chlorure de magnésium et ses congénères, quand on évapore leurs dissolutions, a fait penser à plusieurs chimistes que ces dissolutions ne contenaient plus les chlorures, mais bien une combinaison d'acide chlorhydrique et d'oxyde. Le premier effet de l'eau serait donc de décomposer le chlorure anhydre, ainsi que l'indique la formule $MgCl + HO = MgO, HCl$.

L'effet de l'évaporation serait seulement de séparer l'acide de l'oxyde; mais cette hypothèse n'est pas suffisamment appuyée par les faits, et on se rend tout aussi bien compte des phénomènes en supposant que le chlorure est simplement dissous. Il faut seulement remarquer qu'il n'est presque aucun chlorure que l'eau ne puisse décomposer à une température convenable. Les uns sont décomposés à froid, d'autres à la température peu élevée de l'ébullition de leurs dissolutions; il en est enfin qui nécessitent l'influence d'une température plus haute. On peut même élever la température de décomposition d'un chlorure en le combinant à un autre chlorure, ce qui lui donne plus de stabilité ; c'est ce qui arrive quand on évapore le chlorure de magnésium avec une dissolution de sel marin ; on peut alors produire la dessiccation du chlorure double, sans décomposer le chlorure de magnésium; mais si l'on fait passer

sur ce composé, convenablement chauffé, un courant de vapeur d'eau, il se produit de la magnésie et de l'acide chlorhydrique, qui se dégage.

625. **Action de l'ammoniaque.** — Le gaz ammoniac est absorbé par un grand nombre de chlorures métalliques et forme avec eux des combinaisons bien définies.

Le chlorure de calcium, de strontium et d'argent l'absorbent facilement et donnent des composés représentés par les formules

$$CaCl + 4AzH^3, \quad SrCl + 4AzH^3, \quad 2AgCl + 3AzH^3, \quad (AgCl + 3AzH^3).$$

que la chaleur décompose en chlorure anhydre et ammoniaque.

Les chlorures de fer, de nickel, de cobalt, etc., absorbent aussi l'ammoniaque, les produits qui en résultent se décomposent à une température peu élevée, en donnant naissance à du chlorure d'ammoniaque, à de l'hydrogène et à de l'azote ; le métal reste libre ou à l'état d'azoture métallique.

Les chlorures d'étain, de titane, d'aluminium absorbent aussi l'ammoniaque ; ils ont, de plus, la propriété d'absorber le phosphure d'hydrogène et donnent des composés analogues à ceux que l'on obtient avec l'ammoniaque.

626. **Combinaison des chlorures entre eux.** — Les chlorures forment, en se combinant entre eux, des produits bien définis, très-nombreux. Beaucoup de chimistes considèrent ces combinaisons comme des sels, et ils admettent des chlorures basiques, acides et indifférents. Dans cette hypothèse, les chlorures alcalins sont toujours basiques ; les chlorures d'aluminium, d'or, de platine, etc., sont toujours acides, c'est-à-dire qu'ils forment avec les chlorures alcalins des combinaisons doubles où ceux-ci jouent le rôle de base. Ces composés doubles sont des chlorures salins ou *chlorosels*. (Exemple : chlorure double de platine et de potassium, chlorure double d'aluminium et de sodium.)

Le chlorure de magnésium serait indifférent, parce qu'on peut le combiner avec les chlorures alcalins ou bien avec les chlorures acides d'or et de platine.

Il est tout aussi simple de considérer ces combinaisons comme des chlorures doubles, analogues aux sels doubles, tels que le sulfate de magnésie et de potasse. Il n'y a pas, en effet, entre les propriétés du chlorure de potassium et la potasse une analogie de propriétés de nature à nous faire considérer le chlorure de potassium comme une base. Si cette analogie existait entre le chlore et l'oxygène, les chlorures de phosphore, d'arsenic, de silicium, etc., qui correspondent par leur

composition à des acides énergiques, devraient s'unir aux chlorures alcalins; on n'a jamais pu réaliser de semblables combinaisons.

627. **Préparation des chlorures.** — On peut employer divers procédés pour obtenir ces corps; nous examinerons les plus usuels.

1° *Action directe du chlore.* — On emploie surtout ce procédé pour la préparation des chlorures volatils, tels que le bichlorure d'étain, le perchlorure d'antimoine et le sesquichlorure de fer. Le métal contenu dans une cornue est chauffé dans un courant de chlore bien desséché.

2° *Par le bichlorure de mercure.* — Le bichlorure de mercure peut céder son chlore à un grand nombre de métaux; on chauffe le métal et le chlorure pulvérisés dans une petite cornue de verre munie d'un ré-

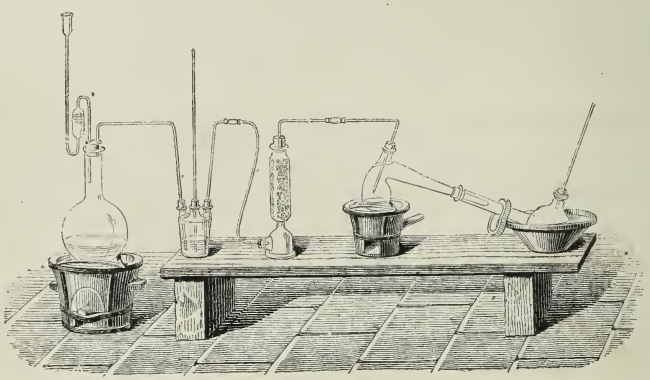


Fig. 130.

cipient. Ce procédé, qui revient au fond au précédent, a sur lui l'avantage de ne pas exiger l'emploi d'un appareil compliqué. (Exemple : beurre d'antimoine Sb^2Cl^3.)

3° *Par l'eau régale.* — L'eau régale, qu'on peut envisager dans la pratique comme une source de chlore naissant, sert à dissoudre l'or et le platine; on l'utilise avec avantage pour la préparation du chlorure d'antimoine (Sb^2Cl^5), du chlorure d'étain dissous, etc.

4° *Action simultanée du chlore et du charbon.* — Dans les procédés qui précèdent, on fait agir sur le métal le chlore libre ou naissant; dans le procédé qui nous occupe, le chlore libre réagit sur le métal naissant. Il consiste en effet à faire passer un courant de chlore sur un mélange intime d'alumine, par exemple, et de charbon, chauffé au rouge. Il se produit alors un chlorure et de l'oxyde de carbone :

$$Al^2O^3 + 3C + 3Cl = Al^2Cl^3 + 3CO.$$

Ce procédé remarquable, indiqué par Gay-Lussac et Thénard, a été utilisé pour la première fois par Œrstedt pour la préparation des chlorures des métaux terreux.

5° *Acide chlorhydrique et métal.* — Ce procédé donne les protochlorures des métaux qui possèdent plusieurs chlorures. On obtient le protochlorure de fer anhydre en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sur du fer porté au rouge. L'acide chlorhydrique aqueux, au contact du fer à la température ordinaire, dégage de l'hydrogène en produisant du protochlorure de fer, qui reste en dissolution. Avec l'étain, la réaction est la même ; seulement, il faut chauffer la dissolution d'acide chlorhydrique.

6° *Action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes, les sulfures ou les carbonates.* — On fait souvent agir l'acide chlorhydrique sur un oxyde métallique ou sur un carbonate ; le produit est le même ; il se forme un chlorure et de l'eau ; seulement, avec le carbonate, il y a en même temps dégagement d'acide carbonique. La formule suivante rend compte de la première réaction :

$$MO^2 + HCl = MCl + HO.$$

CHAPITRE V

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS. — LOI DE BERTHOLLET.

628. **Sel.** — Avant Lavoisier, on n'avait que des idées très-confuses sur la constitution des sels; sous ce nom générique, on comprenait toutes les substances capables de cristalliser dans l'eau; pour Bergmann, son contemporain, il suffisait que le corps y fût un peu soluble pour être rangé dans cette classe de corps.

Lavoisier définit le sel *la combinaison d'un acide et d'une base.*

Par acide, il faut entendre les corps qui rougissent le papier de tournesol (28); on étend cette désignation à tous ceux qui se comportent, dans leurs réactions, comme de véritables acides. Ainsi, le sable (silice) chasse, à une température élevée, l'acide carbonique et l'acide sulfurique de leurs combinaisons, et forme avec leurs bases des composés cristallisables, le silicate de soude, par exemple; celui-ci, à son tour, traité par l'acide sulfurique ou l'acide carbonique, laisse déposer sa silice et régénère du sulfate ou de carbonate de soude. La silice se comporte donc comme un acide; de là le nom d'*acide silicique* donné à ce corps.

L'oxyde de zinc ne bleuit pas le tournesol rougi et ne verdit pas le sirop de violette comme la potasse ou la soude, mais, comme ces bases, il s'unit à l'acide sulfurique, dont il neutralise presque complétement les propriétés, et produit un corps qui a la composition et les propriétés chimiques générales des sulfates des bases véritables.

L'oxyde de zinc est donc une base. En résumé, nous donnerons le nom de *bases* aux corps qui se comportent, vis-à-vis des acides bien caractérisés, acide sulfurique, azotique, etc., de la même manière que la potasse, la soude, la chaux, etc.; nous donnerons, au contraire, le nom d'*acides* aux corps qui se comportent, vis-à-vis des bases bien ca-

ractérisées (potasse, soude, etc.), comme les acides sulfurique, phosphorique, azotique, etc.

Cette définition du sel, dans l'idée de Lavoisier, ne s'appliquait qu'aux substances contenant un acide oxygéné et une base oxygénée. On ne savait pas à cette époque que l'arséniate, le tungstate, le molybdate de soude, traités par l'acide sulfhydrique, donnent naissance à des produits différant seulement du sel primitif par le remplacement de l'oxygène par un nombre égal d'équivalents de soufre. Ces nouveaux corps contiennent un sulfure d'arsenic, de tungstène ou de molybdène à réaction acide (sulfacide), qui se trouve combiné au sulfure alcalin de sodium (sulfobase); on peut donc leur appliquer la définition de Lavoisier. On leur donne le nom de *sels;* mais, pour éviter toute confusion, les sels ordinaires sont appelés *oxysels*, les nouveaux, *sulfosels.*

On croyait également, à l'époque de Lavoisier, que le prototype du sel, le sel marin, contenait de l'acide chlorhydrique (qu'on supposait oxygéné) et de la soude, tandis qu'il n'est formé que de chlore et de sodium. Le sel marin et tous les corps de composition analogue (chlorures, bromures, iodures) ne sont pas des sels, d'après la définition de Lavoisier, malgré les ressemblances nombreuses qu'ils présentent dans leurs réactions avec les sels proprement dits, lorsqu'ils sont en présence de l'eau.

Nous devons ajouter que la définition de Lavoisier n'est plus admise aujourd'hui par tous les chimistes; nous l'adopterons néanmoins dans cet ouvrage, à raison de sa simplicité.

629. **Propriétés physiques. État et densité.** — Tous les sels sont solides et plus pesants que l'eau.

630. **Couleur.** — Leur couleur est variable; un même sel peut avoir une couleur différente, suivant qu'il est anhydre ou hydraté; le sulfate de cuivre sec est incolore; mis au contact de l'eau, il reprend sa couleur en s'hydratant. Ampère a fait remarquer que les métaux fusibles donnaient des sels incolores, tandis que les dissolutions des sels des métaux peu fusibles (l'or et le cuivre étant considérés comme les plus fusibles de cette classe) sont colorés. Il est bien entendu que l'on suppose l'acide du sel incolore, car on sait que les acides colorés (acide chromique, manganique, etc.) donnent des sels colorés avec tous les oxydes.

Il est important de connaître la couleur des sels d'un métal, parce que cette couleur, étant indépendante de la nature de l'acide, s'il est incolore, fournit un caractère distinctif des métaux.

Le tableau suivant indique les couleurs des principaux sels colorés.

Les sels de manganèse sont	. . . .	roses,
— de protoxyde de fer	. . . .	vert bleuâtre,
— de sesquioxyde de fer	. . .	jaune rougeâtre,
— de sesquioxyde de chrome	. .	verts d'herbe,
— de cobalt	. . . . .	roses ou bleu violacé,
— de cuivre	. . . . .	bleus ou verts,
— de nickel	. . . . .	verts ou blanc verdâtre,
— d'or	. . . . .	jaune d'or,
— de platine	. . . . .	jaune orangé.

631. **Saveur.** — Les sels insolubles n'ont naturellement pas de saveur ; les sels solubles en ont une qui dépend de la nature de la base. Ainsi :

Les sels de glucine sont	. . . . .	sucrés.
— d'alumine	. . . . .	astringents,
— de magnésie	. . . . .	amers,
— de chaux	. . . . .	piquants,
— de strontiane	. . . . .	piquants,
— de baryte	. . . . .	piquants,
— de soude	. . . . .	salés,
— de plomb	. . . . .	sucrés, puis âpres et styptiques.
— de nickel	. . . . .	sucrés, puis âpres et styptiques.

Les autres sels ont une saveur très-désagréable, à laquelle on a donné le nom de *saveur métallique*.

ACTION DE L'EAU SUR LES SELS

L'action exercée sur les sels par les agents impondérables ou pondérables est très-souvent liée à la manière dont ces corps se comportent vis-à-vis de l'eau ; il est donc convenable d'étudier tout d'abord cette action avec quelques détails.

632. **De la dissolution des sels dans l'eau.** — L'eau dissout un grand nombre de sels, mais elle est absolument sans action sur d'autres [1]. Lorsqu'un sel est soluble dans l'eau, la quantité de matière dis-

[1] Ampère a fait la remarque suivante sur la solubilité des sels à acides non métalliques. Les acides que l'on peut former directement donnent des sels insolubles ; ceux qu'on produit indirectement donnent des sels solubles. Il faut remarquer toutefois que les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque sont presque toujours solubles, quel que soit leur acide oxygéné. D'après cette règle, tous les carbonates, phosphates, sulfites, arsénites des bases autre que les alcalis ; sont insolubles, tandis que les azotates, chlorates, sulfates sont solubles ; cela est vrai, il n'y a d'exceptés que les sulfates de baryte et de plomb, qui sont insolubles. Notons encore que les arséniates ne sont pas plus solubles que les phosphates, quoique l'acide arsénique ne soit pas formé directement. Malgré ces quelques exceptions, faciles à retenir, l'importance *mnémonique* de cette règle est donc indiscutable.

soute dans un même poids d'eau varie avec la température ; généralement, elle augmente quand la température s'élève ; mais quelques substances, comme le sel marin, ne sont pas plus solubles à chaud qu'à froid ; il en est même qui sont moins solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Il est très-utile de connaître le degré de solubilité des divers sels à diverses températures : on fonde en effet sur cette propriété divers moyens de les préparer ou de les purifier, pour les besoins des laboratoires ou de l'industrie. Voici les méthodes qu'on emploie pour cette détermination : elles s'appliquent d'ailleurs à toutes les substances solubles. On met de l'eau en contact avec un grand excès du sel et on maintient le tout pendant quelque temps (une heure au plus) à la température à laquelle on veut déterminer la solubilité. Le liquide se sature de sel, c'est-à-dire dissout tout ce qu'il peut contenir à cette température. On décante et on verse une certaine quantité de ce liquide dans une capsule de platine tarée, on l'évapore doucement, à siccité sur un bain de sable[1]. On pèse alors la capsule ; soit P l'augmentation de son poids après l'introduction de la dissolution, ; soit p l'augmentation après la dessiccation ; $P - p$ représentera le poids de l'eau évaporée. On sait donc qu'à cette température, un poids $P - p$ dissout p de sel ; on en déduit facilement la quantité que dissoudrait un litre. Cette quantité est le coefficient de solubilité de la substance.

Il arrive parfois que la substance dissoute dans l'eau ne peut être évaporée ; tel est le chlorure de magnésium, qui se décompose partiellement, par l'évaporation, en acide chlorhydrique et magnésie ; on précipite alors le chlore par l'azotate d'argent, et du poids du chlorure d'argent formé on déduit facilement celui du chlorure de magnésium dissous. Ce procédé chimique est très-souvent employé, même dans le cas des sels indécomposables par l'eau, pour les sulfates, par exemple, qu'on précipite à l'état de sulfate de baryte absolument insoluble, dont le poids permet de calculer celui du sulfate dissous.

653. **Courbes de solubilité.** — Admettons que l'on ait déterminé la solubilité d'un sel, à diverses températures, et qu'on ait trouvé les résultats suivants :

[1] Pour éviter la perte de poids causée par les projections, on recouvre la capsule d'un entonnoir renversé qui arrête la matière projetée. On la fait retomber dans la capsule en versant un peu d'eau sur les parois de l'entonnoir.

Température.	Sel anyhdre dissous par 100 parties d'eau.
A 0°.	4
A 10°.	7
A 20°.	12
A 30°.	19
A 40°.	32

On pourra, au moyen de ces quelques observations, représenter la relation qui existe entre les températures et les quantités de matière dissoutes, par une courbe construite de la manière suivante. Sur une ligne OX, on prend des longueurs égales entre elles, et l'on convient que chacune d'elles représente un degré de température (*fig.* 131). Aux points 0, 10, 20, 30, 40, on élève des perpendiculaires respectivement proportionnelles aux nombres 4, 7, 12, 19, 32, et l'on joint les extrémités de ces perpendiculaires par un trait continu qui donne la courbe cherchée. L'usage d'un papier quadrillé rend extrêmement facile la construction d'une pareille courbe. Si l'on voulait établir le coefficient de solubilité, à la température de 25°, par exemple, on voit qu'il suffirait d'élever une perpendiculaire au point 25 de la ligne OX, et le nombre, entier ou fractionnaire, de divisions comprises depuis l'origine de cette perpendiculaire jusqu'à sa rencontre avec la courbe, donnerait ce coefficient.

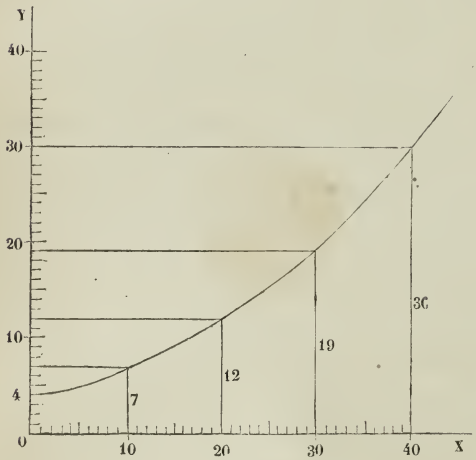


Fig. 131.

La solubilité d'un nombre assez considérable de sels augmente à peu près proportionnellement à la température; de sorte que leur courbe de solubilité diffère peu d'une ligne droite. C'est le cas du chlorure de sodium, du sulfate de potasse, du chlorure de potassium, du chlorure de baryum. On voit, à l'inspection de ces courbes (pl. IV), que la solubilité du sel marin augmente peu avec la température; les autres sels sont notablement plus solubles à chaud qu'à froid. Les courbes de solubilité de l'azotate de baryte, du chlorate de potasse et de l'azotate de

potasse ont leur convexité tournée vers la ligne OX ; on voit ainsi que leur solubilité, surtout celle de l'azotate de potasse, augmente rapidement avec la température.

La courbe de solubilité du sulfate de soude présente une forme singulière ; elle s'élève rapidement jusqu'à 33° environ, et, à partir de ce point, elle s'abaisse vers la ligne sur laquelle on compte les températures, en lui tournant toujours sa convexité. Il y a donc une brusque discontinuité dans la valeur du coefficient de solubilité, qui annonce un changement profond dans la constitution du sel, à cette température.

On constate, en effet, que le sulfate de soude, qui cristallise de sa dissolution au-dessous de 33°, contient toujours 10 équivalents d'eau ($NaO,SO^3 + 10HO$) ; au-dessus de 33°, il se dépose à l'état anhydre ; le sel change donc de composition à cette température, il n'est donc pas étonnant qu'il change de solubilité. Si donc on voulait représenter le phénomène réel par des courbes, il faudrait construire une courbe entre 0° et 33° avec les quantités de sulfate de soude hydraté ($NaO,SO^3 + 10HO$) dissoutes, et ne se servir de la courbe primitive, construite avec les quantités de sel anhydre, qu'à partir de 33°. Nous verrons bientôt l'importance pratique de ces courbes (652).

634. **Solubilité des corps dans l'eau chargée de sels.** — Quand deux sels de même base se trouvent dans une dissolution, la présence de l'un d'eux dans l'eau diminue la solubilité de l'autre. Ainsi, l'eau chargée de chlorure de potassium dissout moins d'azotate de potasse que l'eau pure ; le contraire a souvent lieu, si les sels diffèrent par les bases et les acides. L'eau contenant du sel marin dissout, aux températures ordinaires, plus d'azotate de potasse que l'eau pure. On admet que, dans ce cas, il y a double décomposition partielle entre les deux sels, et qu'il se produit de l'azotate de soude et du chlorure de potassium qui se dissolvent en même temps que les sels primitifs. Il n'y a rien d'étonnant alors à ce que la quantité totale de potassium et de sodium contenue dans la liqueur soit augmentée, si l'on remarque surtout que l'azotate de soude et le chlorure de potassium sont plus solubles que le chlorure de sodium et l'azotate de potasse.

635. **De la sursaturation.** — Si l'on fait bouillir dans une fiole 100 grammes d'eau avec 400 grammes de sulfate de soude ordinaire, tout le sel se dissoudra et si l'on abandonne ensuite à elle-même la fiole fermée à la lampe ou ayant son ouverture recouverte seulement d'une feuille de papier, elle pourra revenir à la température ordinaire, sans qu'il y ait cristallisation du sel dissous. Cependant la dissolution ainsi ob-

tenue renferme environ 8 fois autant de sel qu'elle en aurait pris, si on l'avait préparée en mettant l'eau à cette même température en contact avec un excès de sel. Ce phénomène, qui peut se produire avec beaucoup d'autres sels, est connu sous le nom de *sursaturation*. Il est l'analogue

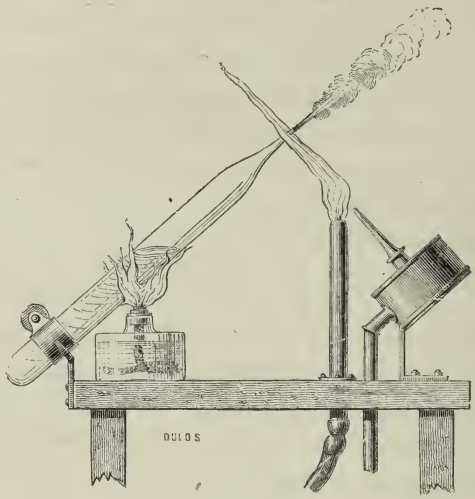


Fig. 152.

de la *surfusion*, phénomène dans lequel on arrive, par un refroidissement lent, à conserver à l'état liquide, à la température de — 12°, un corps tel que l'eau. Il suffit alors de mettre le corps surfondu en contact avec une parcelle solide de la même substance, pour que la solidification ait lieu, la température remontant au point normal de fusion. De même, il suffit d'introduire un cristal de sulfate de soude dans la dissolution sursaturée pour en déterminer immédiatement la cristallisation, qui s'effectue avec un grand dégagement de chaleur, facilement appréciable à la main.

D'après M. Gernez, qui a fait une étude très approfondie de ces phénomènes, le contact de toute autre substance que celle de la dissolution ne peut amener la cristallisation de la liqueur sursaturée, et si l'on voit parfois la dissolution de sulfate de soude, par exemple, cristalliser par le contact d'une baguette de verre ou d'un autre sel, c'est que cette baguette a été touchée avec du sulfate de soude et en retient des traces, ou que le sel est impur et contient du sulfate de soude. Il y a toutefois une exception fort remarquable à cette règle, pour les substances isomorphes de celles qui sont en dissolution sursaturée; elles en déterminent la cristallisation aussi facilement qu'un cristal du sel dissous.

Toutefois le contact d'une substance identique ou isomorphe n'est pas la seule cause capable de détruire la sursaturation. Un froid suffisamment intense détermine toujours la cristallisation, et, dans certains cas, de simples actions mécaniques la produisent. Ainsi, les dissolutions de chlorure de calcium, de biacétate de potasse, d'azotate d'ammoniaque sursaturées cristallisent, lorsqu'on frotte au contact du liquide un corps solide contre la paroi du vase. La cristallisation commence aux points frottés et se propage rapidement dans toute la masse; mais les actions mécaniques ne détruisent pas la sursaturation des dissolutions de sulfate, d'acétate et d'hyposulfite de soude que l'on maintient à une température constante.

636. **Conséquences.** — Le fait que la sursaturation d'une liqueur peut être détruite par le contact d'une substance isomorphe avec celle qui est en dissolution, permet d'expliquer d'une manière très-simple pourquoi des substances isomorphes cristallisent ensemble en toutes proportions. Voici, d'après M. H. Sainte-Claire Deville, comment cette cristallisation complexe peut s'effectuer.

Si l'on plonge un cristal d'alun de chrome violet dans une solution sursaturée d'alun ordinaire, il se formera immédiatement, sur toute la surface du cristal violet, une couche incolore d'alun ordinaire qui l'empêchera de se dissoudre dans le liquide. On augmentera à volonté l'épaisseur de cette couche en évaporant la solution d'alun, et le cristal mixte ainsi obtenu, plongé dans une solution sursaturée d'alun de chrome, se recouvrira de la même manière d'une nouvelle couche d'alun violet. Il est possible de superposer ainsi, en aussi grand nombre qu'on le voudra, des couches d'alun ordinaire et d'alun de chrome. Considérons maintenant une dissolution très-légèrement sursaturée, contenant à la fois les deux espèces d'alun, dans laquelle on plonge un cristal d'alun ordinaire, il y aura d'abord précipitation de l'excès d'alun ordinaire sur le cristal, puis de l'alun de chrome, et si par une évaporation convenable, par exemple, on reproduit la plus légère sursaturation, les mêmes phénomènes se reproduiront indéfiniment, mais sans qu'on puisse constater par la rupture du cristal la succession des couches si visible dans la première expérience.

Le rapport des quantités d'alun de chrome et d'alun ordinaire existant dans ce cristal dépendra de la solubilité respective des deux aluns, mais ne sera pas nécessairement simple, comme cela a lieu dans les combinaisons ordinaires.

Les mêmes phénomènes se reproduisent avec les substances natu-

relles. « Qu'on se figure, dans les conditions propres à leur cristallisation, à une température et à une pression telle que leurs éléments aient exactement les mêmes formes, les carbonates de chaux, de magnésie, de manganèse et de fer. Ces conditions sont réalisées dans les sources minérales, où ces carbonates se forment et se déposent encore tous les jours. Ces solutions comme celle d'alun se sursaturent alternativement de chacun de ces carbonates. Ceux-ci se déposeront en couches successives d'autant plus minces et d'autant plus régulières que leur solubilité est plus faible, et que leurs proportions relatives sont plus constantes. Ces cristaux complexes seront formés de couches parallèles infiniment petites, de telle sorte qu'on pourra les considérer comme parfaitement homogènes, jusqu'à ce qu'une circonstance particulière démontre que cette homogénéité est seulement apparente. C'est ainsi que M. Dumas a pu constater, après avoir calciné des cristaux rhomboédriques de spath calcaire limpides et incolores, des couches rhomboédriques très-régulières d'oxyde rouge de fer provenant de la décomposition des couches primitivement invisibles de fer carbonaté isomorphe avec le carbonate de chaux. » (Henri Ste-Claire Deville.)

637. **Eau d'interposition. — Eau d'hydratation.** — Quand un sel cristallise dans l'eau, il contient toujours un peu de ce liquide. Cette eau, en quantité très-minime dans le sel marin, l'azotate de plomb, est emprisonnée dans les intervalles que laissent entre elles les diverses couches de molécules dont l'ensemble constitue le cristal; aussi les cristaux très-petits en contiennent-ils peu. Cette eau, appelée *eau d'interposition*, peut être facilement constatée dans ces corps; on pulvérise finement quelques cristaux de sel marin, bien secs extérieurement, et on met la poudre ainsi obtenue sur du papier buvard; celui-ci s'imprègne d'humidité au contact de la poussière du sel. La présence de cette eau permet d'expliquer la décrépitation qu'ils éprouvent quand on les chauffe vivement (640). L'eau d'interposition est une partie du liquide dans lequel s'est effectuée la cristallisation; elle contient donc toutes les substances que renfermait ce liquide. Mais on voit qu'une nouvelle cristallisation dans l'eau pure permettra d'obtenir des cristaux contenant, il est vrai, encore un peu d'eau d'interposition, mais chargée cette fois d'une quantité de matières étrangères bien plus faible. On comprend ainsi que la cristallisation soit un moyen certain de purifier les corps, surtout si l'on empêche, par l'agitation du liquide, la production de cristaux volumineux. Il n'y a d'exception que pour les corps isomorphes que la cristallisation ne peut évidemment séparer.

Mais un grand nombre de sels se combinent avec l'eau pour former des hydrates. Les sels hydratés ont une composition bien définie; le nombre des équivalents d'eau est toujours dans un rapport assez simple avec le nombre d'équivalents du sel anhydre; et, comme toutes les combinaisons chimiques, ils se reproduisent avec la même composition dans les mêmes circonstances. La température a une influence considérable sur leur composition; ainsi, le sulfate de manganèse se dépose avec 7 équivalents d'eau au-dessous de 6°, tandis qu'il n'en retient plus que 4, s'il cristallise au-dessus de 20°. Le sulfate de magnésie contient 7 équivalents d'eau à la température ordinaire et 12 équivalents au-dessous de zéro.

638. **Sels efflorescents. — Sels déliquescents.** — Lorsqu'un sel est exposé à l'action de l'air, tantôt, comme le carbonate de potasse ou le chlorure de calcium desséché, il absorbe l'humidité de l'atmosphère et se dissout graduellement dans l'eau qu'il lui prend, en augmentant considérablement de poids, tantôt, comme le carbonate de soude, il perd une portion de l'eau qu'il contient, son poids diminue, sa tranparence disparaît et le sel se transforme peu à peu en une masse farineuse blanche. Le carbonate de potasse est le type des sels *déliquescents;* le carbonate de soude, celui des sels *efflorescents.*

Les sels déliquescents sont donc des matières avides d'eau, qui absorbent peu à peu l'humidité de l'atmosphère jusqu'au moment où la tension du liquide ainsi formé est égale à celle de l'air ambiant dans les circonstances de température de l'expérience.

Les sels efflorescents ont au contraire une tension de vapeurs supérieure à celle qui existe dans l'air ambiant, mais s'ils sont placés dans une atmosphère limitée, ils cessent de s'effleurir, puisque la tension de l'humidité dans cette atmosphère est égale à celle de la vapeur qu'ils émettraient dans le vide. Un sel efflorescent ne perd donc pas d'eau, dans une atmosphère saturée d'humidité, il en prendrait au contraire s'il était déjà effleuri jusqu'au moment où il y aurait équilibre entre la tension de la vapeur du sel et celle de l'atmosphère ambiante supposée limitée (24).

639. **Eau de constitution.** — On peut facilement, à l'aide de la chaleur, enlever aux sels l'eau d'interposition ou d'hydratation qu'ils contiennent; leurs propriétés n'en sont nullement modifiées; quand on les dissout de nouveau, ils reprennent leur eau d'hydratation, s'ils étaient hydratés: mais l'eau peut exister dans les sels à un autre état et jouer un rôle essentiel dans leur composition. Nous avons déjà signalé ce fait,

dans l'histoire de l'acide phosphorique; nous le rappellerons néanmoins ici, à raison de son importance.

Le phosphate de soude du commerce, $2NaO,HO,PhO^5+24HO$, contient 25 équivalents d'eau; on peut, en le desséchant au-dessous de 300°, lui en enlever 24, sans altérer ses propriétés. Mais si on lui enlève au rouge le dernier équivalent, retenu par une affinité bien supérieure, il change de nature. On le démontre en le dissolvant dans l'eau; il ne reprend plus ses 25 équivalents d'eau; mais en évaporant la liqueur on obtient un nouveau sel :

$$2NaO,PhO^5+10HO$$

qui ne donne plus avec les sels d'argent de précipité jaune, de phosphate tribasique ($5AgO,PhO^5$), mais un précipité blanc de phosphate bibasique ($2AgO,PhO^5$).

ACTION DES AGENTS IMPONDÉRABLES

640. **Action de la chaleur.** — La chaleur, en agissant sur les sels anhydres qui contiennent un peu d'eau d'interposition, détermine leur décrépitation. Cet effet est dû à la tension considérable que prend la vapeur d'eau, quand on la chauffe dans un espace fermé de toutes parts; à une température un peu élevée, elle devient capable de vaincre brusquement la cohésion des molécules du solide, qui se trouve brisé et dont les fragments sont lancés de tous côtés. On fait l'expérience en projetant du sel marin en cristaux, aussi gros que possible sur des charbons ardents; le sel décrépite avec violence.

Si l'on chauffe un sel hydraté, déposé de sa dissolution à une température très-basse, à une température où ce sel cristallise avec une quantité d'eau moindre que celle qu'il possède, il y a déshydratation partielle; le sel ne conserve que la quantité d'eau qu'il eût prise dans son dissolvant à cette température. Ainsi, le sulfate de manganèse MnO,SO^3+7HO, obtenu au-dessous de 6°, chauffé entre 20° et 30°, perd 3 équivalents d'eau, parce que le sulfate, déposé dans l'eau à cette température, a pour formule MnO,SO^3+4HO.

Mais si l'on chauffe vivement un sel hydraté, on détermine sa fusion à une température peu élevée, parce que l'eau combinée qui se dégage devient alors capable de dissoudre la matière anhydre; on dit alors que le sel éprouve la *fusion aqueuse*. Si l'on continue à chauffer, l'eau s'évapore, le sel devient anhydre et peut fondre de nouveau, si la chaleur ne le décompose pas; cette fusion est appelée *fusion ignée*. Ainsi, le borate

de soude éprouve la fusion aqueuse au-dessous de 100°, la fusion ignée au rouge; le chlorate de potasse n'éprouve que la fusion ignée; le sulfate de fer cristallisé, la fusion aqueuse.

La chaleur décompose un grand nombre de sels en donnant des produits qui ne peuvent être indiqués que dans l'histoire particulière des genres principaux; nous dirons seulement que les sels à acide volatil et à base fixe tendent à se décomposer en ces deux éléments (Exemple : carbonates). Il en est de même des sels à acide fixe et à base volatile. Tel est le phosphate d'ammoniaque du commerce, qui perd au rouge l'ammoniaque et l'eau basique qu'il contient.

641. **Action de la lumière.** — La lumière agit sur quelques sels de métaux précieux pour les réduire. Nous avons déjà indiqué cette action au paragraphe 21.

642. **Action de l'électricité.** — Le courant de la pile décompose tous les sels métalliques en dissolution. En général, l'acide et l'oxygène de l'oxyde se portent au pôle positif de la pile, le métal, au pôle négatif. On le démontre en plongeant deux lames de platine, mises en communication avec les pôles d'une pile, dans une dissolution de sulfate de zinc; on voit alors la lame négative de platine se recouvrir de zinc, tandis que l'oxygène et l'acide se portent sur l'autre lame.

Si l'on remplace la dissolution de sulfate de zinc par une dissolution de sulfate de soude, colorée avec du sirop de violette, il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif et de l'oxygène au pôle positif; on voit en même temps le liquide verdir autour du pôle négatif et rougir autour du pôle positif, ce qui démontre la présence d'une base au pôle négatif et la présence d'un acide au pôle positif (*fig.* 133). Il semble donc que l'acide et la base du sel aient été séparés par le courant en même temps que les éléments de l'eau, mais ce n'est qu'une apparence; la soude existant au pôle négatif provient d'une action secondaire. Sous l'influence du courant électrique, le sulfate de soude s'est réellement décomposé en acide et oxygène, qui se sont portés au pôle positif, et en sodium; ce métal, rencontrant au pôle négatif l'eau de la dissolution, s'est transformé en soude avec dégagement d'hydrogène. Aussi, pour 1 équivalent de soude ($NaO = 31$) formé au pôle négatif, obtient-on 1 équivalent ($H = 1$) d'hydrogène.

L'expérience suivante démontre la vérité de cette explication. On prend un verre dont le fond laisse passer un fil de platine recouvert par une couche de mercure (*fig.* 134); on met au-dessus du mercure une dissolution concentrée de sulfate de soude et on y fait plonger une lame

de platine attachée au pôle positif de la pile; le fil de platine communiquant avec le pôle négatif, la décomposition a lieu, et le mercure se charge bientôt de sodium, qui se trouve ainsi soustrait, en grande partie

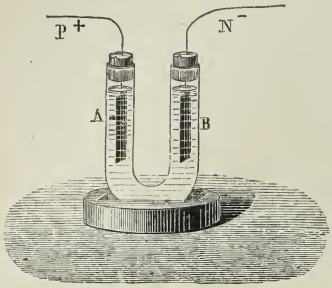


Fig. 133.

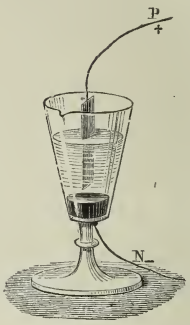


Fig 134.

du moins, à l'action oxydante de l'eau. En distillant cet amalgame dans un gaz inerte, on obtient un globule de sodium fondu.

La galvanoplastie, la dorure et l'argenture électrique reposent exclusivement sur cette remarquable propriété du courant voltaïque.

ACTION DES AGENTS PONDÉRABLES

643. **Action des métalloïdes.** — Le chlore, en agissant sur les dissolutions de sels de protoxyde de fer, d'étain, de sous-oxyde de cuivre et de mercure, les fait passer à un état d'oxydation supérieur; il se produit en même temps un chlorure, parce qu'il agit alors en décomposant l'eau et en produisant de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique (291). Le brome et l'iode agissent probablement de la même manière. L'azote est sans action sur les sels, mais les corps réducteurs : charbon, phosphore, hydrogène, bore, silicium, soufre, peuvent agir à une température élevée sur les divers sels; les produits de la réaction seront indiqués dans l'histoire des principaux genres.

Quant à l'oxygène, il agit à la température ordinaire sur les sels des oxydes facilement oxydables, et les transforme en sels basiques, d'un oxyde supérieur. Exemple :

$$2(FeO,SO^3) + O = Fe^2O^3,2SO^3.$$

S'il est sec, il est sans action sur tous les sels à la température ordinaire; mais à une température plus ou moins élevée, il réagit soit sur

les oxydes de la façon que nous venons d'indiquer, soit sur l'acide, si ce dernier est oxydable. Exemple : sulfites transformés en sulfates.

644. **Action des métaux.** — On sait, depuis Richter, que les métaux peuvent se précipiter les uns les autres de leurs dissolutions. Ce fait présente des exceptions dont quelques-unes sont faciles à prévoir. On ne peut précipiter un métal de sa dissolution par les métaux qui décomposent l'eau à une basse température, puisque le métal se transforme immédiatement en oxyde qui agit alors sur le sel. Les autres exceptions, ainsi que l'indication des métaux qui peuvent précipiter une dissolution donnée, sont comprises dans le tableau suivant :

DISSOLUTIONS SALINES DONT LES MÉTAUX NE SONT PAS PRÉCIPITÉS PAR D'AUTRES MÉTAUX.	DISSOLUTIONS DONT LES MÉTAUX SONT PRÉCIPITÉS PAR D'AUTRES MÉTAUX.		
Sels des deux premières sections. Sels de manganèse. — d'alumine. — de zinc. — de fer. — de chrome. — de cobalt. — de nickel.	Sels d'étain. — d'antimoine. — de bismuth. — de plomb. — de cuivre [1].		précipités par le fer et par le zinc.
	Azotates de mercure.	précipités par le fer, le zinc et par ceux qui précèdent;	
	Sels d'argent. — de platine. — d'or.	précipités par le zinc, le fer, le cobalt et tous ceux qui précèdent l'argent;	

Il est important de remarquer que, dans la précipitation réciproque des métaux, le métal précipitant s'unit à l'acide et à l'oxygène du métal primitif, de sorte que l'opération s'effectue sans absorption et sans dégagement d'aucun gaz. L'état de saturation du sel ne varie pas sensiblement.

Si l'on se reporte à ce qui a été dit de l'action des courants sur les dissolutions salines (642), on verra que le zinc détermine la précipitation complète des sels de cuivre, parce qu'il peut former avec ce dernier métal, en présence de l'acide de la dissolution, un couple voltaïque dans lequel le zinc est l'élément négatif. Il s'établit dans la liqueur, dès

[1] L'acétate de cuivre est réduit par le plomb. — L'aluminium peut aussi précipiter quelques métaux de leurs dissolutions, le cuivre, par exemple.

qu'une particule de cuivre est précipitée, un courant allant du cuivre aux particules voisines du zinc, dont l'effet est de continuer la précipitation commencée. Si le contraire avait lieu, c'est-à-dire si le cuivre était l'élément négatif, en admettant même que la précipitation fût commencée, le cuivre précipité devrait se redissoudre. Ce que nous disons de ces deux métaux peut se répéter pour tous les couples métalliques qu'on peut imaginer.

Il résulte encore de ces considérations que le sens des phénomènes peut même être modifié par la nature de l'acide ; on comprend, en effet, que deux métaux voisins par l'ensemble de leurs propriétés constituent un couple dont l'élément négatif variera avec la nature de cet acide. C'est ce qui explique pourquoi le plomb ne précipite le cuivre que de ses dissolutions dans l'acide acétique.

La précipitation des métaux ne s'opère bien que dans des dissolutions peu étendues, et souvent, pour qu'elle soit rapide, il est nécessaire que les liqueurs soient légèrement acides. Enfin le nouveau sel doit être soluble, sans cela le métal dissous se trouve recouvert du produit insoluble formé, et l'action s'arrête.

Quand le métal précipité se dépose en poudre ou en cristaux, l'action continue d'une manière régulière ; mais si le dépôt métallique forme autour du métal précipité une couche continue, le phénomène doit nécessairement s'arrêter ; c'est ce qui se produit quand on plonge un morceau de cuivre bien décapé dans une dissolution étendue d'azotate d'argent ; aussi l'argenture obtenue par ce procédé n'est-elle que superficielle.

Si l'on précipite une dissolution d'argent par le mercure, le métal précipité s'unit au mercure excédant et forme avec lui un amalgame qui cristallise en longues aiguilles ; cette cristallisation constitue l'*arbre de Diane* des anciens chimistes. Le plomb est également précipité de ses liqueurs par le zinc, en lamelles cristallines brillantes, de dimensions assez considérables ; la réunion de ces lamelles constitue l'*arbre de Saturne*. On obtient un bel arbre de Saturne, en opérant de la manière suivante. On plonge, dans un flacon qui contient une dissolution étendue d'acétate de plomb, un morceau de zinc qui supporte plusieurs fils de laiton, disposés de manière à figurer les branches principales d'un arbre dont le zinc serait le tronc. On voit bientôt les fils métalliques se recouvrir de lames cristallines de plomb, qui forment les feuilles de cet arbre. L'expérience doit être faite dans une liqueur acidulée avec l'acide acétique ; on évite ainsi la production d'un carbonate blanc de plomb inso-

luble qui se formerait par suite de l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sel de plomb, devenu plus basique au contact du zinc transformé dans la liqueur, en oxyde, par l'oxygène de l'air.

Ici l'influence de l'action électrique est évidente, le zinc et le laiton forment un couple voltaïque dans lequel le laiton est l'élément non attaqué ; c'est donc lui qui se couvre de plomb.

LOIS DE BERTHOLLET.

Ces lois sont relatives à l'action des acides, des bases et des sels en dissolution sur les dissolutions salines ; elles ont surtout pour but de mettre en évidence l'influence des circonstances physiques (volatilité, insolubilité...) sur le sens des phénomènes chimiques.

ACTION DES ACIDES SUR LES SELS

645. 1re LOI. *Un sel est toujours décomposé par un acide plus fixe que celui qu'il contient.*

Exemples : 1° Décomposition des carbonates, par les acides chlorhydrique et sulfurique, dans la préparation de l'acide carbonique (438) :

$$Ca_2O,CO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2,$$
$$Ca_2O,CO^2 + SO^3 = CaO,SO^3 + CO^2 ;$$

2° Décomposition de l'azotate de potasse, par l'acide sulfurique, dans la préparation de l'acide azotique (148) ;

$$KO,AzO^5 + 2(SO^3,HO) = KO,HO,2SO^3 + AzO^5,HO ;$$

3° Décomposition du carbonate de potasse par la silice, à une température élevée.

Remarque. — On voit facilement que la préparation de presque tous les acides volatils repose sur l'application de cette loi. En effet, les acides chlorhydrique et sulfhydrique, par exemple, sont préparés en faisant agir un acide hydraté plus fixe qu'eux, dans les circonstances de l'expérience, sur un chlorure et un sulfure. C'est qu'en présence de l'eau, ces composés binaires sont assimilables à des sels qui contiendraient de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfhydrique et une base métallique.

646. 2e LOI. — *Un sel est décomposé par un acide qui peut former avec sa base un sel insoluble dans les circonstances de l'expérience.*

Exemples : 1° L'acide sulfurique versé dans une dissolution d'un sel de baryte y détermine un précipité de sulfate de baryte :

$$BaO,AzO^5 + SO^3,HO = BaO,SO^3 + AzO^5,HO.$$

2° L'acide chlorhydrique, versé dans une dissolution d'azotate d'argent, y détermine toujours un précipité de chlorure d'argent :

$$AgO,AzO^5 + HCl = AgCl + AzO^5,HO.$$

Afin de bien mettre en évidence l'influence de l'insolubilité du sel qui peut se former, il suffit de citer l'exemple suivant. L'acide sulfurique ne détermine pas de précipité de sulfate de chaux dans les sels de chaux suffisamment étendus, porce que ce sel est sensiblement soluble dans l'eau ; mais si l'on ajoute au mélange de l'alcool, dans lequel le sulfate de chaux est totalement insoluble, la précipitation est complète.

Remarque. — Cette loi résume la préparation des acides solubles dans l'eau, mais que l'on ne peut volatiliser sans décomposition, l'acide chlorique, par exemple. Il est bien évident qu'en ajoutant dans une dissolution de chlorate de baryte de l'acide sulfurique goutte à goutte, jusqu'à précipitation complète de la baryte, on n'aura plus dans la liqueur que de l'acide chlorique.

On prépare par le même procédé les acides perchlorique, hyposulfurique, etc.

647. 3e LOI. — *Un acide décompose complétement les sels dont les acides sont peu ou pas solubles dans les circonstances de l'expérience.*

Exemples : 1° Le silicate de potasse et l'acide sulfurique en dissolution donnent un précipité de silice gélatineuse et du sulfate de potasse.

2° Pour obtenir l'acide borique, on verse de l'acide chlorhydrique concentré dans une dissolution chaude et concentrée de borate de soude. L'acide borique, peu soluble dans l'eau à la température ordinaire, se dépose par le refroidissement.

Remarque. — Nous décomposons le silicate de potasse en dissolution, par l'acide sulfurique, parce que la silice est insoluble dans l'eau ; nous produisons la réaction inverse, c'est-à-dire que nous chassons l'acide sulfurique du sulfate de potasse au moyen de la silice, à une température élevée, parce que l'acide sulfurique est alors moins fixe que l'acide silicique. Cet exemple, et d'autres encore que nous signalerons à mesure qu'ils se présenteront, feront bien ressortir toute l'influence des circonstances physiques dans lesquelles l'expérience s'accomplit, et expliqueront des réactions en apparence contradictoires.

ACTION DES BASES SUR LES SELS

648. 1re LOI. — *Une base fixe décompose les sels dont les bases sont volatiles dans les circonstances de l'expérience.*

Nous n'avons à citer ici qu'un seul exemple : la décomposition d'un sel ammoniacal quelconque, par un oxyde fixe, la chaux, la potasse, l'oxyde de plomb, etc. ; mais cette loi recevra une application importante en chimie organique, car toutes les bases organiques volatiles (elles sont aujourd'hui très-nombreuses) se préparent de la même manière que l'ammoniaque.

649. 2e LOI. — *Une base soluble décompose les dissolutions des sels dont les bases sont insolubles dans les circonstances de l'expérience.*

Cette règle permet de préparer un très-grand nombre d'oxydes hydratés insolubles.

Exemples : 1° Préparation du sesquioxyde de fer hydraté au moyen d'un sel soluble de sesquioxyde de fer et de la potasse ou de l'ammoniaque.

2° Préparation du protoxyde de plomb avec une dissolution d'azotate de plomb et de l'ammoniaque :

$$PbO,AzO^5 + AzH^3,HO = AzH^3,HO,AzO^5 + PbO;$$

Dans ces expériences, le choix de la base soluble employée à précipiter l'oxyde insoluble n'est pas indifférent ; il faut remarquer, en effet, que plusieurs oxydes métalliques sont solubles, soit dans la potasse ou la soude, soit dans l'ammoniaque. L'oxyde de cuivre se dissout très-facilement dans l'ammoniaque ; l'alumine, l'oxyde de plomb, se dissolvent dans la potasse. On doit donc employer la potasse pour précipiter l'oxyde de cuivre, et l'ammoniaque quand il s'agit d'obtenir l'alumine ou l'oxyde de plomb.

Remarque. — L'oxyde de plomb est précipité de ses dissolutions par l'ammoniaque, tandis que celle-ci est chassée de ses sels par l'oxyde de plomb avec l'aide de la chaleur. Dans le premier cas, l'insolubilité de la base détermine une réaction inverse de celle que la volatilité de l'ammoniaque détermine dans le second.

650. 3e LOI. — *Une base décompose complétement un sel quand elle peut former un sel insoluble avec son acide.*

Nous citerons deux exemples relatifs à la préparation de la potasse et de la soude.

1° Si l'on fait réagir de l'eau de chaux sur une dissolution étendue de carbonate de potasse ou de soude, on obtiendra un précipité de carbonate de chaux, et les alcalis resteront en dissolution.

2° On pourrait également obtenir la dissolution de potasse en ajoutant goutte à goutte de l'eau de baryte dans une dissolution de sulfate de potasse ; le sulfate de baryte étant insoluble, tout l'acide sulfurique serait précipité.

ACTION DES SELS SUR LES SELS

Nous n'avons que deux lois à énoncer :

651. 1re LOI. — *Lorsqu'on chauffe un mélange de sels qui, par l'échange mutuel de leurs acides et de leurs bases, peuvent former un sel plus volatil que ceux du mélange, il y a double décomposition.*

Exemples : carbonate de chaux et sulfate d'ammoniaque ; ils donnent, par leur réaction mutuelle, du carbonate d'ammoniaque très-volatil et du sulfate de chaux fixe.

On prépare également le chlorhydrate d'ammoniaque en chauffant du sel marin et du sulfate d'ammoniaque, les chlorures de mercure en chauffant des sulfates de mercure et du sel marin.

652. 2e LOI. — *Deux dissolutions salines mélangées se décomposent si l'un des sels qui peuvent se former est insoluble dans les circonstances de l'expérience.*

Cette loi régit la préparation de la plupart des sels insolubles, carbonates, phosphates, chromates, etc. Il suffit de verser dans un sel soluble de l'oxyde dont on veut obtenir le carbonate, par exemple, une solution de carbonate de soude, la précipitation a lieu ; de même pour les autres sels.

Remarque. — Une solution de sulfate de chaux mélangée avec du carbonate d'ammoniaque donne un précipité insoluble de carbonate de chaux et du sulfate d'ammoniaque. C'est, comme on le voit, la réaction inverse de celle que nous avons produite tout à l'heure, en chauffant le mélange de sulfate d'ammoniaque et de carbonate de chaux. C'est la volatilité qui détermine le sens des phénomènes, quand on opère par voie sèche ; c'est l'insolubilité qui cause la précipitation, quand on opère par voie humide.

En évaporant un mélange de deux dissolutions d'azotate de soude et de chlorure de potassium, on voit qu'à l'ébullition, il se précipite une quantité considérable de sel marin, et que la majeure partie de l'acide

azotique reste à l'état d'azotate de potasse fort soluble dans l'eau chaude. Il y a double décomposition, d'après la formule

$$NaO,AzO^5 + KCl = KO,AzO^5 + NaCl,$$

parce que le sel marin, ayant une solubilité à peu près constante à toutes les températures, devient bientôt le moins soluble des quatre sels qui peuvent résulter de l'échange des éléments des deux sels en présence, et comme la quantité d'eau devient nécessairement insuffisante pour le dissoudre, par suite de l'évaporation, il finit par se déposer.

Si, au contraire, on refroidissait une dissolution concentrée contenant du sel marin et de l'azotate de potasse, on obtiendrait des cristaux de chlorure de potassium, parce que ce sel est de tous les produits qui peuvent se former, par l'échange mutuel des éléments, le moins soluble aux basses températures. Si donc la quantité de ce sel qui peut résulter de l'union du chlore et du potassium contenu dans la liqueur est plus considérable que celle qui peut y être dissoute, à la température de l'opération, du chlorure de potassium doit se déposer.

On voit donc qu'il est possible, en s'appuyant sur la loi de Berthollet et sur la connaissance des solubilités des divers sels, aux divers points de l'échelle thermométrique, d'arriver à transformer des sels notablement solubles dans l'eau en d'autres plus utiles. C'est là l'usage principal des courbes de solubilité.

653. **Du mélange des dissolutions.** — Les lois de Berthollet nous permettent de prévoir l'action mutuelle des dissolutions, dans le cas où l'insolubilité ou la volatilité détermine le sens des phénomènes; mais que se passe-t-il quand on mélange deux dissolutions ne donnant par l'échange mutuel de leurs éléments aucun produit insoluble dans les circonstances de l'expérience?

On admet, dans ce cas, qu'il y a encore double échange sans, toutefois, que ce double échange soit complet, de sorte que, si l'on met deux sels en présence, de l'acétate de soude et du sulfate de fer, par exemple, on aura dans la liqueur quatre sels :

Acétate de soude,	Sulfate de fer,
Acétate de fer,	Sulfate de soude.

La production de l'acétate de fer est incontestable, car les liqueurs primitives étaient incolores; leur mélange a la couleur rouille foncée de l'acétate de fer; l'hydrogène sulfuré ne précipitait pas le sulfate de fer, il donne maintenant dans le mélange le précipité noir de sulfure

de fer qu'il produit quand on le verse dans une dissolution d'acétate de fer.

654. **Action des bases insolubles sur les sels solubles.** — Si l'on fait bouillir une dissolution d'azotate de cuivre avec de l'oxyde d'argent, on voit peu à peu la liqueur se décolorer, l'oxyde d'argent prend la place de l'oxyde de cuivre, qui est précipité. On démontre d'ailleurs la présence de l'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, qui donne un précipité blanc de chlorure d'argent insoluble ; par des expériences analogues, il est possible de déterminer l'ordre dans lequel les oxydes insolubles donnant, avec un acide, des sels solubles, se déplacent mutuellement. Voici deux de ces tableaux, d'après Persoz; un oxyde déplace tous ceux qui le suivent dans leurs combinaisons avec l'acide inscrit en tête du tableau :

ACIDE AZOTIQUE.	ACIDE CHLORHYDRIQUE.
Oxyde de magnésium,	Oxyde de magnésium,
— d'argent,	— de cobalt,
— de cobalt,	— de mercure (peroxyde),
— de zinc,	— de zinc,
— de manganèse,	— de manganèse,
— de plomb,	— de fer (protoxyde),
— de cuivre,	— de cuivre,
— d'aluminium,	— d'étain (protoxyde),
— de chrome,	— de chrome,
— de mercure (protoxyde),	— de fer (peroxyde),
— — (peroxyde),	— d'étain (peroxyde).
— de fer (peroxyde).	

655. **Action des sels solubles sur les sels insolubles. — Expériences de Dulong.** — Les sels insolubles peuvent réagir sur des sels solubles; on le démontre en faisant légèrement chauffer une dissolution d'azotate d'argent avec du phosphate de chaux des os (dépouillé de son excès de carbonate de chaux par l'action d'un acide faible). Le phosphate blanc se transforme rapidement en phosphate jaune d'argen ($3AgO, PhO^5$). On peut même faire réagir deux sels insolubles, comme le prouve l'expérience suivante due à M. Malaguti : on chauffe dans l'eau deux précipités, récemment produits, de sulfure de zinc et de chlorure d'argent. Ces corps, blancs tous deux, se transforment rapidement en chlorure de zinc soluble et en sulfure d'argent qui est noir. Citons enfin les expériences de Dulong sur l'action des dissolutions concentrées des carbonates alcalins sur les phosphates, arséniates, et sulfates insolubles de baryte, de chaux, etc. Il se produit toujours du carbonate de chaux, de baryte, etc., qui sont insolubles, et un phosphate, arséniate ou sul-

fate alcalin, qui reste dans la liqueur. La réciproque est vraie, c'est-à-dire que si l'on faisait bouillir une dissolution de sulfate de potasse avec du carbonate de baryte, on produirait un peu de sulfate de baryte et de carbonate de potasse. Il devra donc s'établir un certain état d'équilibre entre l'action des produits primitifs et l'action inverse des produits résultant de leur double décomposition. Remarquons toutefois qu'un grand excès de carbonate alcalin peut totalement décomposer les sulfates, phosphates et carbonates insolubles ; mais pour que cette décomposition soit bien complète, il vaut mieux fondre le mélange du sel insoluble avec un excès de carbonate alcalin. On reprend la masse fondue par l'eau, qui dissout l'excès de carbonate et le sulfate, phosphate ou arséniate alcalin formé, et il reste un résidu insoluble de carbonate de chaux ou de baryte, etc. Cette réaction, indiquée par Dulong, réussit également bien avec les silicates naturels insolubles ; elle a même fourni pendant longtemps le seul moyen d'analyser ces corps importants, en permettant de séparer la silice des oxydes auxquels elle est combinée.

CHAPITRE VI

COMPOSITION DES SELS. — ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.

La théorie des équivalents repose sur la connaissance des lois de la composition des sels établies par divers chimistes, parmi lesquels il convient de citer d'une manière toute spéciale Wenzel et Richter, chimistes allemands, contemporains de Lavoisier, et Berzelius, qui occupe une place éminente parmi les chimistes du commencement du siècle. Les travaux de ces savants et les déductions qu'ils en ont tirées font l'objet de ce chapitre, où nous suivrons autant que possible l'ordre historique des découvertes.

656. **Sels neutres.** — On peut, en mélangeant des quantités convenables d'acide sulfurique et de potasse en dissolution, obtenir un liquide sans action sur le papier de tournesol rouge ou bleu. L'évaporation de cette dissolution donne une matière cristallisée, contenant la potasse et l'acide sulfurique employés, que nous désignons sous le nom de sulfate de potasse *neutre*, pour indiquer que les propriétés de l'acide et de la base s'y sont neutralisées.

Le papier de tournesol sert donc à caractériser le sel neutre. Admettons pour l'instant que ce caractère ait une valeur absolue.

657. **Expériences de Wenzel. Équivalents des acides et des bases.** — Si l'on mélange deux dissolutions de sels neutres, pouvant se décomposer mutuellement, les deux nouveaux sels formés sont également neutres. Ainsi, en versant de l'azotate de baryte dans une dissolution de sulfate de soude, on obtiendra un abondant précipité de sulfate de baryte et de l'azotate de soude, dont la dissolution sera parfaitement neutre.

On déduit de cette expérience deux conséquences importantes :

1° La quantité de soude qui fournit un sel neutre avec l'acide sulfu-

rique précipité par la baryte sature précisément la quantité d'acide azotique abandonnée par cette base. Par conséquent, les quantités de soude et de baryte, qui *neutralisent* la même quantité d'acide sulfurique, *neutralisent* aussi la même quantité d'acide azotique. Cette conclusion peut être généralisée par d'autres expériences du même genre : nous la formulerons de la manière suivante :

Des quantités B, B′, B″... de diverses bases, qui neutralisent une certaine quantité A d'un acide, neutralisent une même quantité A′, A″... d'un acide quelconque. Ces quantités B, B′, B″ sont appelées *nombres proportionnels* ou *équivalents chimiques* des bases.

Si l'on veut déterminer la valeur numérique de ces nombres, il suffira de chercher combien il faut de potasse, de soude, etc., pour neutraliser 40 grammes d'acide sulfurique anhydre, par exemple, et l'on trouvera les nombres suivants :

ÉQUIVALENTS DES BASES.

Potasse.	47	Strontiane.	52	Oxyde de plomb.	111,5
Soude.	31	Baryte.	76	— d'argent..	116
Chaux.	28	Magnésie.	20		

Ces divers poids de bases saturent une même quantité d'acide azotique, une même quantité d'acide chlorique, etc.

2° On peut dire également que la quantité d'acide azotique unie à la baryte, précipitée par l'acide sulfurique, dans l'expérience de Wenzel, neutralise précisément la quantité de soude abandonnée par cet acide. Par conséquent, les quantités d'acide sulfurique et d'acide azotique, qui neutralisent la même quantité de soude, neutralisent *également* la même quantité de baryte. En généralisant, on arrivera à cet énoncé : Les quantités A′, A″... des divers acides qui neutralisent une certaine quantité B d'une base, neutralisent également un autre poids B′ d'une base quelconque. Ces quantités A, A′, A″ sont appelées *nombres proportionnels* ou *équivalents* des acides.

On trouvera la valeur numérique de ces nombres en déterminant les poids des divers acides qui donnent avec le même poids de potasse un sel neutre au papier de tournesol. Rapportons ces poids à 40 d'acide sulfurique, c'est-à-dire à la quantité d'acide sulfurique qui sature les divers poids de bases inscrites plus haut, et nous obtiendrons les nombres consignés dans le tableau suivant :

ÉQUIVALENT DES ACIDES.

Acide sulfurique.	40	Acide perchlorique.	95,5
— azotique.	54	— bromique..	120
— chlorique.	75,5		

Ces deux séries de nombres nous donnent immédiatement la composition de tous les sels neutres, du chlorate d'argent, par exemple ; en effet, 75,5 d'acide chlorique neutralisent 47 de potasse ; ils doivent donc former un sel neutre avec 116 d'oyde d'argent.

658. **Loi des proportions multiples.** — Ce ne sont pas d'ailleurs les seules proportions dans lesquelles les acides et les bases puissent se combiner. Wollaston a étendu aux sels la loi des proportions multiples de Dalton, en montrant que l'acide oxalique s'unit en trois proportions à la potasse, pour former l'oxalate neutre, KO,C^2O^3 ; le bioxalate $KO,2C^2O^3$, et le quadroxalate $KO,4C^2O^3$. Or les proportions d'acide unies à une même quantité de base sont entre elles comme les nombres 1, 2, 4. Ce ne sont pas les seuls rapports simples qui régissent la composition des sels, on trouve fréquemment le rapport 3/2.

659. **Composition des bases. Équivalents des métaux.** — Analysons maintenant les bases inscrites dans le tableau ci-dessus ; nous trouverons les résultats suivants :

PARTIES.			PARTIES.			PARTIES.
47	de potasse	contiennent. .	39	de potassium	et 8	d'oxygène,
31	de soude	— . .	23	de sodium	et 8	—
28	de chaux	— . .	20	de calcium	et 8	—
52	de strontiane	— . .	44	de strontium	et 8	—
76,5	de baryte	— . .	68,5	de baryum	et 8	—
20	de magnésie	— . .	12	de magnésium	et 8	—
111,5	d'oxyde de plomb	— . .	103,5	de plomb	et 8	—
116	d'oxyde d'argent	— . .	108	d'argent	et 8	—

On arrive donc à ce résultat remarquable : les poids exprimés par les équivalents des bases contiennent un même poids d'oxygène, représenté par 8, dans la supposition que 47 est pris pour équivalent de la potasse. La capacité de saturation d'une base dépend donc seulement du poids d'oxygène qui y est contenu ; la nature du métal n'influe pas ; mais il faut des poids différents de ces divers métaux pour former, avec cette quantité invariable d'oxygène, 8, la quantité des diverses bases capables de saturer un même poids d'acide. Ces divers poids, 39 de potassium, 23 de sodium, etc., sont appelés *équivalents* des métaux. Pratiquement, ce sont les poids des divers métaux qui s'unissent à 8 d'oxygène pour former des bases.

660. **Expériences de Richter.** — Les expériences de Richter donnent une démonstration expérimentale de la conclusion que nous venons de tirer de l'analyse des bases, relativement aux équivalents des métaux. On plonge dans une dissolution d'azotate d'argent une lame de cuivre

ou une lame de plomb ; l'argent est précipité, le cuivre ou le plomb prend sa place, et l'on remarque qu'il ne s'est dégagé ni absorbé aucun gaz. La liqueur, neutre avant la précipitation, est encore neutre après. La capacité de saturation de la base est donc restée la même. Si l'on détermine expérimentalement les poids des divers métaux qui précipitent 108 grammes d'argent, on retrouvera nécessairement les nombres représentant les équivalents des métaux dans le tableau de la composition des bases.

Richter a tiré de ses expériences une autre conséquence importante. Puisque, dans la précipitation de l'azotate d'argent par le plomb, le cuivre, etc., la quantité d'oxygène combiné au métal et la quantité d'acide azotique restent les mêmes, il faut qu'il y ait dans les azotates neutres un rapport constant entre le poids de l'oxygène de la base et le poids de l'acide, et, en généralisant, on doit dire que, *dans tout sel neutre de genre déterminé, le rapport du poids de l'acide à celui de l'oxygène contenu dans la base est constant.*

661. **Loi de Berzelius.** — Berzelius a attaché son nom à une loi très-simple qui comprend la loi de Richter, mais que l'analyse minutieuse des acides pouvait seule faire découvrir. On trouve, en effet, que les quantités d'acides représentées par les équivalents de ces corps ont la composition suivante :

PARTIES.				PARTIES		PARTIES.	
40	d'acide	sulfurique	contiennent.	16	de soufre	et 24	d'oxygène,
54	—	azotique	—	14	d'azote	et 40	—
75,5	—	chlorique	—	35,5	de chlore	et 40	—
91,5	—	perchlorique	—	35,5	de chlore	et 56	—
120	—	bromique	—	80	de brome	et 40	—

Or 40 grammes d'acide sulfurique contenant 24 grammes d'oxygène s'unissent à des poids de bases renfermant 8 d'oxygène ; par conséquent, dans les sulfates neutres, il y a trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. On voit facilement que le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est de 5 à 1 dans les azotates, de 7 à 1 dans les perchlorates, etc. De là cette loi générale : *Dans tous les sels neutres, il y a un rapport constant et simple entre le poids de l'oxygène de l'acide et celui de la base.*

L'expression de cette loi se retrouve dans l'écriture symbolique imaginée par cet illustre chimiste. Le sulfate de potasse, par exemple, est représenté par la formule KO,SO^3, qui donne la composition de ce corps, si l'on convient que le symbole K exprime un poids égal à 39 ; le sym-

bole O, un poids égal à 8, et le symbole S, 16 parties en poids de soufre.

662. **Équivalents des métalloïdes.** — L'analyse des acides chlorique, bromique et iodique nous montre que les poids équivalents de ces acides contiennent :

35,5	de chlore pour.	40	d'oxygène,
80	de brome pour.	40	—
127	d'iode pour..	40	—

L'expérience nous apprend de plus que les chlorates, bromates et iodates sont *isomorphes*. Il n'y a donc entre ces trois acides d'autre différence que dans les poids respectifs du chlore, du brome et de l'iode ; aussi 35,5, 80, 127, sont-ils appelés équivalents du chlore, du brome et de l'iode.

De même, les sulfates, séléniates, tellurates sont isomorphes, et les poids *équivalents* de ces acides contiennent :

16	de soufre pour.	24	d'oxygène,
39,75	de sélénium pour..	24	—
64,5	de tellure pour..	24	—

On dit également que 16, 39, 75 et 64,5 sont les équivalents du soufre, du sélénium et du tellure.

Remarque. — Les équivalents des acides et des bases, déterminés comme on vient de le dire, représentent les poids des corps qui se substituent les uns aux autres dans des combinaisons correspondantes ; mais on ne peut pas dire que 16 parties de soufre soient l'équivalent de 35,5 de chlore ; ces deux métalloïdes ne jouent pas le même rôle vis-à-vis des autres corps : il n'y a donc pas entre ces nombres le rapport expérimental existant entre les équivalents des acides ou des bases. Ce que nous pouvons seulement affirmer, c'est que 35,5 de chlore, 80 de brome, et 127 d'iode s'équivalent, de même que 18 de soufre équivalent à 39,75 de sélénium et à 64,5 de tellure.

ÉQUIVALENTS DES BASES ET DES ACIDES QUI NE DONNENT PAS DE SELS NEUTRES AU PAPIER DE TOURNESOL.

663. **Du sel neutre.** — Les sulfates de potasse, de soude, d'argent, représentés par la formule générale RO,SO^3, sont neutres au papier de tournesol ; mais les sulfates de zinc, de fer et de cuivre, etc., de même composition, ont une réaction légèrement acide au tournesol. On ne peut

cependant pas les désigner sous le nom de sulfates acides, il en résulterait une confusion regrettable, puisqu'on serait naturellement porté à les considérer comme analogues des sulfates acides de potasse, de soude, de composition et de propriétés générales bien différentes. Il convient donc d'examiner de plus près la valeur du caractère donné par les réactifs colorés.

664. **Composition de la teinture de tournesol.** — La teinture bleue de tournesol est un sel résultant de l'union d'un acide végétal rouge et d'une base, qui est ordinairement la soude. Si on la traite par un acide, celui-ci enlève la majeure partie ou même la totalité de la base[1], s'il a pour cette base une affinité bien supérieure à celle de l'acide végétal; et cet acide végétal, mis en liberté, colore le liquide de sa couleur propre, qui est le rouge pelure d'oignon. Un acide n'ayant pour la soude qu'une affinité comparable à celle de l'acide végétal, décompose une portion seulement de sa base et le transforme en un sel acide qui a une couleur vineuse. Les bases, au contraire, agissent sur la teinture rouge en formant un sel bleu avec son acide. Quand on fait réagir la teinture bleue de tournesol sur un sel, on doit admettre qu'il y a décomposition réciproque et partage entre les éléments de la teinture et ceux du sel, comme on l'a démontré précédemment (653). Si ce dernier est du sulfate de cuivre, l'acide sulfurique, plus avide de soude que l'acide végétal, s'empare de la majeure partie de cette base, et l'acide végétal mis en liberté s'unit alors à l'oxyde de cuivre. Ce sel a une couleur rougeâtre; de là, le phénomène de coloration observé. Avec le sulfate de potasse, il ne se produit rien d'apparent, car, dans le partage des éléments, l'acide végétal est toujours saturé par un alcali qui donne avec lui un sel bleu. Les divers changements survenus dans la couleur de la teinture de tournesol nous indiquent donc seulement des partages divers entre les éléments des corps mis en présence, et ne nous apprennent rien, en définitive, sur la constitution intime des corps.

[1] L'acide sulfurique mis en présence d'une dissolution de borate de soude s'empare de la totalité de la base. On le démontre en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans une dissolution de borax coloré par de la teinture bleue de tournesol; on voit dès le commencement de l'opération le tournesol prendre la couleur rouge vineux que produit l'acide borique en présence de cette liqueur; une trace d'acide sulfurique libre produirait la couleur pelure d'oignon; mais ce n'est que lorsque *toute* la soude a été saturée par l'acide sulfurique qu'on voit se produire cette couleur, si l'on verse encore dans la liqueur une trace d'acide sulfurique. Ce fait est une exception : ordinairement, un acide qu'on verse dans un sel déplace seulement une partie de l'acide primitif; on le prouve par des expériences analogues à celles indiquées au paragraphe 653.

Il arrive même qu'une substance présente la réaction véritable sur une matière colorante, et sur d'autres une réaction alcaline. Ainsi l'acide borique rougit faiblement le tournesol, tandis qu'il bleuit l'hématine comme les alcalis. L'acétate de plomb produit les mêmes effets. On voit donc tout ce qu'il y a de vague dans ces dénominations de sels neutres, basiques ou acides, employés par les anciens chimistes et fondés sur l'emploi de tels réactifs.

665. **Définition actuelle du sel neutre.** — Aujourd'hui, on convient que le sel neutre représente un sel de composition déterminée, ou type variable d'un genre à l'autre, mais constant pour un même genre. Ainsi, on donne le nom de sulfates neutres à ceux qui ont la composition des sulfates de potasse, de soude, véritablement neutres au papier de tournesol. On définit donc le *sulfate neutre*, celui qui contient trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base.

Dans les azotates, les chlorates, les bromates neutres, etc., la quantité d'oxygène de l'acide est quintuple de celle de la base, parce que cette composition est celle des sels de potasse de ces acides, neutres au papier réactif.

666. **Conséquences.** — Ces définitions acceptées, l'équivalent de l'oxyde de zinc, par exemple, est donné par la quantité de cet oxyde qui s'unit à 40 d'acide sulfurique pour former le sel de même composition que le sulfate neutre de potasse.

$$ZnO,SO^3.$$

L'équivalent du zinc est alors le poids du zinc qui s'unit à 8 d'oxygène, ou, ce qui revient au même, qui entre dans la quantité d'oxyde combiné à 40 d'acide sulfurique dans le sel de composition précédente. Cette remarque permet de déterminer l'équivalent de la plupart des bases métalliques et de leurs métaux.

667. **Sulfites.** — Le choix de la composition du sel neutre pour les sulfates, azotates, etc., était naturellement indiqué; mais il n'en est plus de même pour les genres des acides suivants.

L'acide sulfureux forme avec les alcalis deux espèces de sels; ceux que l'on obtient en faisant passer l'acide jusqu'à refus dans la dissolution alcaline contiennent quatre fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. Ces sels, mélangés avec une quantité de base égale à celle qu'ils renferment, donnent de nouveaux sels cristallisables, dans lesquels l'acide ne contient plus que deux fois autant d'oxygène que la base.

Les deux espèces de sels ont une réaction alcaline sur le tournesol, et les sulfites des autres oxydes sont généralement insolubles. On ne connaît donc, en réalité, aucun sulfite véritablement neutre. On a pris pour type des sulfites (ou improprement pour sulfite neutre) le sel de composition

$$RO,SO^2.$$

parce que l'on a remarqué que cette composition est celle du plus grand nombre des sulfites métalliques. On *admet* donc que, dans les sulfites neutres, *l'oxygène de l'acide est double de celui de la base.*

L'équivalent de l'acide sulfureux est représenté par 32, parce que ce nombre exprime la quantité d'acide sulfureux qui s'unit à un équivalent d'une base quelconque pour former le sel de composition acceptée pour type du sel neutre.

668. **Carbonates.** — Quoique l'acide carbonique s'unisse en trois proportions avec la potasse ou la soude, aucun des sels cristallisés qui en résultent n'est neutre au tournesol; tous ont une réaction alcaline. Les autres carbonates sont insolubles. Il faut donc faire une convention sur la composition du carbonate neutre.

Dans celui qui contient le plus d'acide carbonique, l'oxygène de l'acide est quadruple de celui de la base; dans le second, le rapport est de 3 à 1, et enfin, dans ceux qui en contiennent le moins, le rapport est de 2 à 1. On *admet* que ce dernier rapport exprime la composition du carbonate neutre, parce que les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie et de fer, qu'on trouve abondamment dans la nature, sous les formes cristallines les plus nettes, ont précisément cette composition exprimée par la formule RO,CO^2.

Les deux autres carbonates seront alors représentés par les formules[1]

$$2RO,3CO^2 \text{ (sesquicarbonate)}, \qquad RO,2CO^2 \text{ (bicarbonate)}.$$

[1] Les sels acides contiennent assez d'eau d'hydratation pour qu'on puisse, en considérant l'eau comme une base, les envisager comme des sels doubles et neutres. Ainsi le bisulfate de potasse

$$KO,HO,2SO^3$$

peut être envisagé comme résultant de la combinaison du sulfate neutre de potasse et du sulfate neutre d'eau. Cette manière d'interpréter les faits a l'avantage de supprimer les dénominations vagues de sels neutres, de sels acides et de sels basiques, car on peut l'étendre dans la plupart des cas aux sels appelés basiques, tels que l'azotate bibasique de plomb,

$$2PbO,HO,AzO^5$$

qui serait alors un sel double formé d'azotate de plomb, PbO,AzO^5, et d'hydrate de plomb, PbO,HO.

669. **Équivalent de l'acide carbonique.** — L'équivalent de l'acide carbonique est donc la quantité de cet acide qui se combine à un équivalent de base, soit à 47 de potasse, pour former le sel de formule KO,CO^2. Il est représenté par le nombre 22.

670. **Remarque.** — Les conventions que nous venons de faire pour déterminer les équivalents des acides sulfureux et carbonique ne sont pas *nécessaires*. On comprend qu'elles varient avec l'importance qu'on accorde à tel ou tel genre de considérations. Aussi un certain nombre de chimistes, en s'appuyant sur ce fait, que les bicarbonates alcalins ($RO,HO,2CO^2$) s'approchent beaucoup plus près d'être neutres au papier de tournesol, et sur d'autres encore qui ne peuvent trouver place ici, ont admis que le véritable carbonate neutre contenait quatre fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. Les carbonates de chaux sont donc, dans cette hypothèse, des carbonates basiques, et leur composition est exprimée par la formule $2RO,C^2O^4$; puisque le carbonate neutre prend la formule $ROHO,C^2O^4$, l'équivalent de l'acide carbonique est alors représenté par le nombre 44, double de notre équivalent.

671. **Phosphates neutres.** — On connaît trois acides phosphoriques (173). L'acide métaphosphorique ne se combine jamais qu'avec un équivalent de base pour donner de sels de formule RO,PhO^5. On admet alors que, *dans les métaphosphates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est de* 5 *à* 1. L'acide pyrophosphorique peut se combiner à un ou deux équivalents de base, de soude par exemple, et donner, par conséquent, deux sels de composition exprimée par les formules

$$RO,PhO^5 \quad \text{et} \quad 2RO,PhO^5,$$

si l'on ne tient pas compte de l'eau qu'ils renferment; mais nous avons fait voir que le premier sel contenait toujours un équivalent d'eau jouant le rôle de base et qu'on ne peut lui enlever sans modifier les propriétés de l'acide (173). Sa formule véritable est donc HO,RO,PhO^5, et l'on doit dire que, dans ce sel, comme dans celui qui contient deux équivalents de base réelle, *le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de* 5 *à* 2. Ce rapport définit le pyrophosphate neutre.

Quoique l'acide phosphorique ordinaire forme, avec la soude par exemple, trois sels différents, l'un acide au tournesol ($NaO,2HO,PhO^5$) et les deux autres basiques, il n'en faut pas moins considérer ces trois sels comme étant tous trois tribasiques, parce que l'eau, qui remplace partiellement la base réelle, y joue le rôle de base. On admet donc que,

dans les phosphates neutres, l'oxygène de l'acide est à celui de la base dans le rapport de 5 à 3.

672. **Équivalent de l'acide phosphorique.** — On déterminera l'équivalent de l'acide phosphorique en partant de la définition de l'un des phosphates neutres. C'est la quantité d'acide phosphorique qui s'unit à trois équivalents de base dans les phosphates ordinaires, et à deux dans les pyrophosphates, à un seul dans les métaphosphates. Cet équivalent est représenté par le nombre 71.

673. **Remarque.** — On peut pratiquement déduire la valeur de l'équivalent des métalloïdes de l'analyse de leurs acides, comme nous avons déduit les équivalents des métaux de l'analyse des bases. L'équivalent du soufre est évidemment la quantité de ce corps qui s'unit dans l'acide sulfurique à 24 d'oxygène; celui du chlore est le poids de ce corps uni à 40 d'oxygène dans l'acide chlorique, et plus généralement : *l'équivalent d'un métalloïde est le poids de ce corps uni, dans un acide, à la quantité d'oxygène obtenue en multipliant l'équivalent de l'oxygène par le rapport qui caractérise le sel neutre de cet acide.*

CAS PARTICULIER.

674. **Équivalent du fer.** — Le fer forme avec l'oxygène deux bases ; l'une contient 28 de fer pour 8 d'oxygène; dans l'autre, la même quantité d'oxygène est unie à 18 2/3 de fer. Quel est l'équivalent du fer? Les sels de la première base sont isomorphes avec les sels de zinc et de magnésie, avec certains sels de chaux; comme on a supposé, pour plus de simplicité, ces divers oxydes formés de 1 équivalent de métal uni à 8 d'oxygène; on doit également admettre dans le premier oxyde de fer la présence de 1 équivalent de ce métal. L'équivalent du fer est donc 28, et dorénavant, dans la formule FeO, le symbole Fe signifiera 28, O étant supposé représenté par 8.

Le second oxyde du fer contient donc pour 1 équivalent d'oxygène 2/3 d'équivalent de fer ($18\,2/3 = \frac{2 \times 28}{3}$; sa formule symbolique est donc $Fe^{\frac{2}{3}}O$, ou, pour éviter les nombres fractionnaires, Fe^2O^3. La formule du sulfate neutre de sesquioxyde de fer se représentera alors par la formule

$$Fe^2O^3,3SO^3.$$

675. **Équivalent de l'aluminium.** — L'aluminium ne donne qu'un oxyde, contenant 9 1/3 d'aluminium pour 8 d'oxygène; on ne peut cependant pas admettre 9 1/3 pour équivalent de l'aluminium, c'est-à-dire

donner à l'alumine la formule AlO. L'alumine est isomorphe avec le sesquioxyde de fer, il convient donc de rappeler ce fait, qui est l'expression de l'analogie la plus étroite qui puisse exister entre deux corps, en donnant à l'alumine la formule du sesquioxyde de fer. L'alumine devient donc Al^2O^3, et 2Al représentant alors les 28 d'aluminium qui sont combinés à 24 d'oxygène dans 52 parties d'alumine. Par conséquent, l'équivalent Al de l'aluminium est égal à 14.

676. **Équivalent du mercure.** — Le mercure forme avec l'oxygène deux composés; l'un contient, pour 8 d'oxygène, 200 de mercure; l'autre en contient seulement 100. Les sels formés par les deux oxydes de mercure ne sont isomorphes avec aucun des autres sels connus; on ne sait donc de quel oxyde il convient de les rapprocher. On a alors recours à la loi des chaleurs spécifiques, que nous avons déjà énoncée. Nous la rappellerons ici. On sait que le produit obtenu en multipliant les équivalents du fer, du zinc (541) déterminés par les considérations chimiques, par les chaleurs spécifiques de ces métaux, est sensiblement constant et sensiblement égal à 3,2. On étend cette loi générale au mercure, et l'on cherche la valeur du produit obtenu en multipliant 100 par 0,333, qui est la chaleur spécifique du mercure. On trouve ainsi un nombre qui se rapproche de beaucoup du produit indiqué. On admet donc 100 pour équivalent du mercure Hg; la formule du premier oxyde devient Hg^2O; celle du second HgO. Nous devons ajouter que les considérations tirées des chaleurs spécifiques, d'accord d'ailleurs avec celles que l'on déduit de l'isomorphisme, nous conduiraient à admettre pour formule des oxydes d'argent, de la potasse et de la soude, le symbole général R^2O. Nous exposerons ces raisons dans l'histoire particulière des métaux.

677. **Remarque** — Nous pouvons étendre aux métaux la remarque déjà faite à propos des métalloïdes. On ne peut dire, en réalité, que 100 parties de mercure équivalent à 28 parties de fer, quoique nous donnions à leurs oxydes la même formule RO. Il n'y a, en effet, que des ressemblances secondaires entre ces deux oxydes, mais on peut affirmer que 28 de fer équivalent à 33 de zinc, à 12 de magnésium, parce qu'en s'unissant à une même quantité 8 d'oxygène, ils donnent naissance à des oxydes *isomorphes*, c'est-à-dire jouant le même rôle chimique.

DÉTERMINATION PARTICULIÈRE DE L'ÉQUIVALENT DES PRINCIPAUX MÉTALLOÏDES.

678. Nous faisons suivre cette théorie générale de la détermination spéciale de l'équivalent de quelques métalloïdes, afin de ne laisser aucun

doute sur l'application pratique des principes que nous venons d'exposer. Nous rapportons ces équivalents à $O = 8$ ou bien $H = 1$ comme on va le voir.

Hydrogène. — La formule de l'eau étant supposée HO, on trouve que 1 gramme d'hydrogène s'unit à 8 d'oxygène pour former l'eau. H est donc égal à 1. La synthèse de l'eau, faite d'abord par Berzelius et Dulong, puis par M. Dumas, établit nettement ce résultat.

Azote. — On a, sur l'équivalent de ce corps, des recherches très-précises de M. Marignac, et plus récemment de M. Stas. Voici l'une des méthodes employées par ces savants.

Première méthode. — On dissout un poids donné d'argent pur dans de l'acide azotique et l'on pèse l'azotate d'argent fondu. L'équivalent de l'argent étant égal à 108 et la composition de l'azotate d'argent étant représentée par la formule générale RO,AzO^5, on voit que le poids de l'équivalent de l'azotate d'argent est égal à $108 + 48 + Az$, Az représentant l'équivalent inconnu de l'azote; donc cet équivalent s'obtiendra en retranchant $108 + 48$ du poids d'azotate d'argent fourni par 108 parties d'argent[1].

M. Marignac, en se servant de cette méthode, a trouvé $Az = 14,001$; M. Stas, 14,041.

Phosphore. — La composition des phosphates a conduit pour l'acide à la formule PhO^5; il faut donc chercher la quantité de phosphore unie à 40 d'oxygène dans l'acide phosphorique. Nous avons dit (172) que les expériences de M. Schrœter sur la composition de ce corps montrent qu'il contient 31 de phosphore pour 40 d'oxygène.

Arsenic. — On a déduit son équivalent de l'analyse du chlorure d'arsenic correspondant à l'acide arsénieux, auquel on attribue nécessairement la formule $AsCl^3$, à raison des analogies des composés de l'arsenic et du phosphore. On décompose le chlorure d'arsenic par l'azotate d'argent en solution dans un excès d'acide azotique, et l'on détermine le poids du chlorure d'argent formé. On a ainsi le poids du chlore contenu dans un poids donné de chlorure d'arsenic; le poids d'arsenic s'obtient par différence.

[1] L'équivalent de l'argent pour M. Marignac est 107,915; pour M. Stas, il est compris entre 107,920 et 107,937. Pour comprendre comment l'équivalent de l'argent a pu être exactement déterminé, citons l'expérience suivante. On ramène un poids connu de chlorate d'argent anhydre à l'état de chlorure. On a ainsi le rapport de l'équivalent du chlorure d'argent à O^6 ou 48. D'autre part, la synthèse du chlorure d'argent donne le rapport d'équivalents du chlore et de l'argent, pour $O = 8$; on trouve ainsi $Ag = 107,937$.

Pelouze a obtenu par cette méthode As = 75,01.

Soufre. — Berzelius a déterminé l'équivalent du soufre en faisant la synthèse du sulfate de plomb (236); il l'avait trouvé égal à 16,093.

Plus tard Erdmann et Marchand déduisent exactement le nombre 16 d'expériences sur le cinabre ou sulfure de mercure, qu'ils décomposaient par le cuivre. M. Dumas, en faisant la synthèse du sulfure d'argent, a trouvé à peu près le même nombre (16,008). D'après M. Stas, 100,000 parties d'argent donnent, en fixant du soufre à la température du rouge, 114,852 parties de sulfure d'argent, ce qui conduirait au nombre 16,037, en admettant pour l'équivalent de l'argent 107,93 et 16,040, si l'équivalent de l'argent est 108.

Chlore. — Nous avons indiqué, à l'analyse de l'acide chlorique (309), comment on avait déterminé le poids d'oxygène, de chlore et de potassium contenu dans un poids donné de chlorate de potasse. Comme on sait que ce chlorate contient 5 fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base, le chlore est donc uni dans l'acide aux cinq sixièmes de l'oxygène dégagé. On donne alors aux sels la formule KO,ClO^5. On aura donc l'équivalent Cl, en déterminant la quantité de chlore combinée à 40 d'oxygène dans cet acide. On trouve ainsi Cl = 35,5.

Fluor. — Nous avons déterminé la composition du fluorure de calcium (370) en le transformant en sulfate de chaux, dont on connaît la teneur en calcium, et supposant le reste formé de *fluor;* ce qui revient à attribuer à ce fluorure la formule CaFl: l'équivalent du fluor est alors la quantité de cette matière combinée à 20 de calcium dans le fluorure de calcium. On trouve ainsi Fl = 19,5. Si l'on supposait au fluorure la composition représentée par la formule CaO,FlO admise par les anciens chimistes, Fl deviendrait égal à 3,5, parce que le poids 19,5 ne représenterait plus le poids du fluor, mais celui du fluor augmenté du poids de 2 équivalents ou de 16 d'oxygène.

Silicium. — L'acide silicique correspond au chlorure de silicium (393); on peut donc déduire facilement sa composition de celle de ce dernier corps, déterminée en dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent. Mais il n'est pas aussi facile de déterminer l'équivalent du silicium, parce que les chimistes ne sont pas d'accord sur la formule qu'il convient d'attribuer à l'acide silicique. Cet acide se combine avec les bases dans des proportions telles, que les composés qui en résultent contiennent le plus ordinairement 1, 2, 3 ou 6 fois autant d'oxygène dans l'acide que dans les bases. Berzelius admettait que le silicate type ou neutre avait pour formule RO,SiO^3. L'équivalent du silicium était

donc pour lui la quantité de ce corps unie à 24 d'oxygène dans l'acide silicique. Cette hypothèse, que nous n'avons pas adoptée dans ce livre, repose sur ce fait, que le silicate le plus répandu dans la nature, le feldspath, ou silicate double d'alumine et de potasse, contient trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans les bases; sa composition s'exprime très-simplement par la formule :

$$KO,SiO^3 + Al^2O^3,3SiO^3$$

analogue à celle de l'alun anhydre. Si l'on supposait que le rapport de l'oxygène de l'acide silicique à celui de la base est de 2 à 1 dans le sel neutre, le nouvel équivalent du silicium Si′ serait la quantité de ce métalloïde qui se combine à 16 d'oxygène dans l'acide silicique; il serait alors les deux tiers du premier. Mais alors il faudrait représenter le feldspath par la formule complexe :

$$2KO,3Si'O^2 + 2Al^2O^3,9(Si'O^2),$$

afin que le rapport des quantités de l'oxygène, de l'acide et des bases, donné par l'expérience, ne fût pas altéré.

Des considérations importantes militent cependant en faveur de la formule $Si'O^2$. Ainsi M. Marignac, en s'appuyant sur l'isomorphisme des fluotitanates et des fluosilicates, a été conduit à admettre pour la silice la formule RO^2 acceptée pour l'acide titanique par tous les chimistes.

L'analogie des composés du silicium et du carbone devient alors évidente, l'hydrogène silicié Si^2H^4 devient alors l'analogue du protocarbure d'hydrogène, le chlorure de silicium Si^2Cl^3H est l'analogue du chloroforme C^2Cl^3H, le chlorosulfure de silicium Si^2SCl^3,HS est l'analogue du mercaptan chloré de la série méthylique C^2Cl^3S,HS (Friedel et Ladenburg). C'est l'ensemble de ces considérations qui nous a fait adopter la formule SiO^2 ou Si^2O^4.

Enfin d'autres savants ont admis la formule, $Si''O$. Pour ces derniers, Si″ ne peut être que le tiers de Si, puisque c'est la quantité de silicium unie à 8 d'oxygène dans l'acide silicique. En résumé, l'équivalent varie donc avec l'hypothèse que l'on accepte :

En supposant la formule	SiO^3,	on trouve	$Si = 21$,
—	$Si'O^2$,	—	$Si' = 14$,
—	$Si''O$,	—	$Si'' = 7$,

Bore. — Les analogies du bore, du carbone et du silicium ne persistent pas quand on passe des propriétés physiques aux propriétés chimiques; les considérations relatives aux densités de vapeur sur les-

quelles nous allons insister bientôt, conduisent à conserver aux chlorures de bore l'ancienne formule $BoCl^3$ ou $B'oCl^2$. L'analyse de ce composé par la méthode connue conduit à l'équivalent $Bo = 11$ ou $B'o = 22$.

Carbone. — La synthèse de l'acide carbonique de M. Dumas donne équivalent du carbone avec une grande exactitude. On trouve, en effet, ue 6 de carbone sont unis à 16 d'oxygène dans l'acide carbonique. L'équivalent du carbone est donc 6, si l'on admet pour l'acide carbonique la formule CO^2, et 12, si l'on adopte le symbole C^2O^4 (670).

ÉQUIVALENTS EN VOLUME

679. **Corps simples.** — Si l'on veut que la composition de l'eau soit exprimée en volumes par la formule HO, qui représente sa composition en poids, on peut supposer que O représente un volume; alors H en représente deux. Pour la même raison, dans le protoxyde d'azote (AzO), Az doit représenter deux volumes unis à un volume d'oxygène; dans l'acide chlorhydrique, HCl, Cl représente 2 volumes comme l'hydrogène, puisque ces gaz s'unissent à volumes égaux dans cet acide. Pour le phosphore, on est conduit à admettre que Ph représente 1 volume; enfin, on en est réduit à des conjectures en ce qui concerne les composés du carbone, du bore et du silicium; nous avons admis comme probable que C représente le même volume que O (457). On peut donc ranger les symboles des métalloïdes en deux classes :

SYMBOLES CORRESPONDANT A 2 VOLUMES	SYMBOLES CORRESPONDANT A 1 VOLUME.
H = 1	O = 8
Az = 14	S = 16
Cl = 35,5	Se = 39,75
Br = 80	Te = 64,5
Io = 127	Ph = 31
	As = 75
	C = 6

La densité de l'azote doit donc être 14 fois plus considérable que celle de l'hydrogène, puisque l'azote pèse 14 fois plus que l'hydrogène sous le même volume; pour la même raison, celle du brome est 80 fois celle de l'hydrogène.

La densité de l'oxygène est 16 fois celle de l'hydrogène, puisqu'il pèse 8 fois plus que l'hydrogène, sous un volume 2 fois plus petit. La densité du soufre, pour la même raison, est 32 fois celle de l'hydrogène, celle du phosphore 62 fois cette même densité, etc. On comprend alors comment on peut calculer la *densité théorique* d'un corps.

Si l'équivalent du corps représente deux volumes, la densité théorique sera le produit de la densité de l'hydrogène par son équivalent, et le double de ce produit si l'équivalent du corps correspond seulement à un volume; la densité de vapeur du tellure est donc 129 fois celle de l'hydrogène, soit 8,93. La densité trouvée se rapproche en effet de ce nombre, à mesure que la température à laquelle on la prend s'élève davantage. Réciproquement, il est possible de déduire l'équivalent en poids d'un corps de celui de l'hydrogène, si l'on connaît la densité de la vapeur ou du gaz qu'il forme, et le volume de son équivalent. C'est ce que feront comprendre les deux exemples suivants :

1° L'équivalent de l'hydrogène est 1, il correspond à 2 volumes : quel est l'équivalent Cl du chlore correspondant également à deux volumes? D'après ce qui vient d'être dit, le rapport des densités est celui des équivalents; on a donc :

$$\frac{Cl}{1} = \frac{2,44 \text{ densité du chlore,}}{0,6926 \text{ densité de l'hydrogène,}}$$

d'où $Cl = 35,2$

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

2° L'équivalent de l'hydrogène est 1; quel est l'équivalent en poids O de l'oxygène qui correspond seulement à un volume? Le rapport des équivalents est celui de la demi-densité de l'oxygène à la densité de l'hydrogène; par conséquent, on a :

$$\frac{O}{1} = \frac{1,1056 \text{ densité de l'oxygène.}}{2 \times 0,6926 \text{ double densité de l'hydrogène;}}$$

d'où $O = 7,99$

On voit donc que cette méthode peut conduire à des résultats fort approchés.

680. **Corps composés.** — Si nous passons aux corps composés, nous voyons que le protoxyde d'azote AzO doit représenter 2 volumes dans les mêmes conventions, puisque son volume est le même que celui de l'azote qu'il contient; HCl représente au contraire 4 volumes. Pour les gaz composés principaux, nous trouvons, par des remarques de ce genre:

CORPS COMPOSÉS CORRESPONDANT A 2 VOLUMES.	CORPS COMPOSÉS CORRESPONDANT A 4 VOLUMES.
$HO = 9$	$AzO^2 = 30$
$AzO = 22$	$AzO^4 = 46$
$CO = 14$	$HCl = 36,5$
$CO^2 = 22$	$AzH^3 = 17$
$ClO = 43$	$PhH^3 = 34$
	$AsH^3 = 78$

La densité de la vapeur d'eau HO est donc égale à 9 fois celle de l'hydrogène, puisque la vapeur d'eau sous le même volume pèse 9 fois plus que l'hydrogène. Pour la même raison, la densité du protoxyde d'azote[1] ou de l'acide carbonique est égale à 22 fois celle de l'hydrogène, etc.

Pour les gaz correspondant à 4 volumes, il est clair que la moitié de leur équivalent correspond à 2 volumes; c'est donc par la moitié de cet équivalent qu'il faut multiplier la densité de l'hydrogène pour obtenir celle du corps. Ainsi, la densité du bioxyde d'azote est 15 fois celle de l'hydrogène.

Les réciproques sont évidentes; on peut donc, en comparant la densité d'un gaz composé à celle de l'hydrogène, déduire son équivalent en poids, si son équivalent en volume est connu; ou bien encore trouver son équivalent en volume, si son équivalent en poids est donné.

Le premier problème vient d'être résolu pour les corps simples, il est donc inutile de s'y arrêter de nouveau. Nous donnerons seulement un exemple du second. Soit à trouver l'équivalent en volume du chlorure de silicium, dont la densité à l'état de vapeur est 5,940.

Le rapport

$$\frac{5{,}940 \text{ densité de vapeur du chlorure de silicium,}}{0{,}6926 \text{ densité de l'hydrogène,}}$$

étant égal à 85,7 ou aux 2/3 de l'équivalent en poids 128,5 du chlorure de silicium $SiCl^3$, nous en devons conclure que l'équivalent en volume est aussi les 2/3 de l'équivalent en volume de l'hydrogène, c'est-à-dire 4/3. Cet équivalent en volume est très-anormal; mais, si l'on prend Si,Cl^2 pour la formule du chlorure, ou $Si'O^2$ pour celle de la silice ($Si'_{,} = 14$), comme nous l'avons fait dans cet ouvrage, le rapport 85,7 deviendrait égal au nouvel équivalent du chlorure de silicium ($14 + 2 \times 35{,}5 = 85$), et l'équivalent en volume serait représenté par le nombre 2 comme pour le gaz hydrogène. On verrait également que,

[1] On voit, à l'inspection des tableaux précédents, que la densité de l'azote et de l'oxyde de carbone, d'une part, de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote, de l'autre, doivent être les mêmes. L'expérience donne pour la densité de l'acide carbonique, 1,529, et pour celle du protoxyde d'azote, 1,527. La densité théorique serait $1{,}524 = 22 \times 0{,}6926$. Ces écarts s'expliquent facilement; nous comparons l'hydrogène à des gaz plus compressibles que lui dans les conditions de l'expérience : leur densité trouvée, rapportée à celle de l'hydrogène, doit donc être d'autant plus forte qu'elle a été prise plus près de leur point de liquéfaction. Aussi l'acide carbonique, plus compressible que le protoxyde d'azote, a-t-il une densité un peu plus forte que ce dernier.

si l'on prenait la formule Si″O pour l'acide silicique, et Si″Cl pour le chlorure correspondant (Si″ = 7), le rapport 85,7 deviendrait le double du nouvel équivalent du chlorure de silicium ; par conséquent l'équivalent en volume du chlorure de silicium correspondrait à 4 volumes, comme celui de beaucoup de corps composés ; c'est une des raisons qu'on a invoquées en faveur de la formule Si″Cl.

CHAPITRE VII

PRINCIPAUX GENRES DE SELS. — CARBONATES.

GÉNÉRALITÉS

681. **Propriétés physiques.** — Les carbonates sont tous solides; ils sont inodores; seuls, les carbonates d'ammoniaque possèdent l'odeur de cette base. Leur couleur est variée; ils sont insolubles dans l'eau, les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque exceptés; toutefois certains carbonates insolubles dans l'eau pure s'y dissolvent quand elle contient de l'acide carbonique (carbonate de chaux, de baryte).

682. **Action de la chaleur.** — La chaleur décompose tous les carbonates, excepté les carbonates alcalins et le carbonate de baryte; le carbonate de strontiane ne se décompose qu'à la température du rouge blanc; les autres se décomposent pour la plupart au-dessous du rouge. Ordinairement, l'acide carbonique se dégage, et l'oxyde reste comme résidu de la décomposition, mais le carbonate de fer et le carbonate de manganèse donnent un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, parce que les protoxydes de fer et de manganèse, matières avides d'oxygène, décomposent sous l'influence de la chaleur une partie de l'acide carbonique pour se transformer en oxydes salins :

$$3(FeO,CO^2) = Fe^3O^4 + 2CO^2 + CO.$$

683. **Influence de la vapeur d'eau.** — La décomposition des carbonates est facilitée par la présence de la vapeur d'eau, ou plus généralement par un courant de gaz inerte. C'est une conséquence nécessaire des lois de la dissociation. Supposons en effet que l'on chauffe du carbonate de chaux à 1040°, on sait qu'il se décomposerait dans un espace vide jusqu'à ce que sa tension atteigne 520^{mm} environ, mais si on le chauffe dans un espace où l'acide carbonique soit entraîné au fur et à

mesure qu'il se produit par un courant de gaz inerte, la décomposition devra naturellement se continuer, quoique le carbonate de chaux soit porté à une température bien inférieure à celle à laquelle il se décomposerait dans un espace communiquant avec l'atmosphère, puisque dans cet espace il devrait être porté à une température telle que sa tension de dissociation dépassât la pression atmosphérique. Il arrive même que la vapeur d'eau décompose les carbonates qui résistent à la chaleur; cela tient à ce que les oxydes de ces sels ont une tendance à s'unir à l'eau pour former des hydrates stables aux températures les plus élevées :

$$KO,CO^2 + HO = KO,HO + CO^2.$$

L'eau joue alors le rôle d'un acide qui déplace peu à peu l'acide carbonique par suite du mécanisme déjà exposé au propos des phénomènes que Berthollet attribuait à *l'action de masse* (Ier vol., p. 24).

684. **Action des métalloïdes.** — Aucun métalloïde n'agit à froid sur un carbonate sec; à chaud, les métalloïdes qui ont peu d'affinité pour l'oxygène, comme le chlore, se comportent comme ils feraient en présence de l'oxyde seul : mais l'action se complique quand le métalloïde est combustible, parce qu'il peut agir sur l'acide et sur l'oxyde; elle peut néanmoins se prévoir dans tous les cas.

685. **Action de l'oxygène.** — L'oxygène n'agit guère que sur les carbonates de protoxyde de fer et de chrome hydratés et sur le carbonate de sous-oxyde de cuivre; il transforme les premiers en sesquioxydes de fer et de chrome, en dégageant de l'acide carbonique; le carbonate de sous-oxyde de cuivre passe à l'état de carbonate bibasique de cuivre.

686. **Action de l'hydrogène.** — Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sur les carbonates de potasse, de soude et de baryte, il se dégage de l'oxyde de carbone; l'oxyde reste à l'état d'hydrate, parce que ce corps est indécomposable par la chaleur :

$$KO,CO^2 + H = KO,HO + CO.$$

Les carbonates de strontiane et de chaux donnent de l'oxyde de carbone, de la vapeur d'eau et de la strontiane ou de la chaux. On sait en effet que les hydrates de ces oxydes sont facilement décomposés par la chaleur.

Avec les carbonates métalliques, il se produit de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau; le métal est mis en liberté. On ne trouve d'exception que dans le cas où le carbonate est décomposable à une température trop basse pour que l'hydrogène puisse réagir sur l'acide carbo-

nique (carbonate d'argent), ou dans le cas du carbonate de manganèse, parce que le protoxyde de manganèse n'est pas réductible par l'hydrogène.

687. **Action du carbone.** — Il décompose tous les carbonates à chaud. Avec le carbonate de baryte, il donne, au bon rouge, un dégagement d'oxyde de carbone, et la baryte, indécomposable par le charbon, reste dans la cornue où l'on a effectué l'opération :

$$BaO,CO^2 + C = BaO + 2CO.$$

Les carbonates de strontiane, de chaux, de magnésie, donnent des réactions analogues.

Avec le carbonate de potasse ou de soude, la décomposition s'effectue à une température plus élevée ; il se dégage encore de l'oxyde de carbone, mais l'oxyde est lui-même réduit, et le métal en vapeur se dégage en même temps que du gaz oxyde de carbone :

$$NaO,CO^2 + 2C = 3CO + Na.$$

C'est ainsi que l'on prépare actuellement le sodium, en chauffant un mélange de carbonate de soude et de charbon dans des vases en fer.

Les carbonates de manganèse, de fer, etc., se comportent de la même manière, mais leur décomposition s'effectue à une température beaucoup moins élevée.

Enfin, si le carbonate est très-facile à décomposer par la chaleur (carbonate d'argent), le carbone est sans action sur l'acide carbonique ; mais il réduit l'oxyde à une basse température, en produisant de l'acide carbonique qui s'ajoute à celui du sel :

$$2(AgO,CO^2) + C = 2Ag + 3CO^2.$$

688. **Action du bore, du silicium et du phosphore.** — Cette action est peu connue ; voici ce qu'on peut dire sur ce sujet.

Le bore, le silicium et le phosphore, en s'oxydant, tendent à produire des acides fixes (acide borique, acide silicique, acide phosphorique) ; on ne doit donc pas s'étonner de voir qu'ils produisent du borate, du phosphate et du silicate de potasse en agissant sur le carbonate de potasse et mettant en liberté le carbone de l'acide carbonique.

Les carbonates de soude et de baryte donneraient des réactions analogues. La formule suivante rend compte de la réaction produite par le silicium :

$$Si + MO,CO^2 = MO,SiO^2 + C.$$

689. **Action des acides.** — Les acides décomposent les carbonates avec effervescence; c'est sur ce fait qu'est fondée la préparation de l'acide carbonique. L'acide sulfhydrique n'agit que sur les carbonates solubles (24), et sur les carbonates métalliques, comme le carbonate de plomb; il forme avec leur oxyde un sulfure et de l'eau.

690. **Préparation.** — On les prépare ordinairement par voie de double décomposition. Les carbonates étant pour la plupart insolubles dans l'eau, il suffira de verser, dans une dissolution d'un sel, du carbonate de soude dissous dans l'eau.

Le plus souvent la double décomposition est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique ; on n'obtient donc d'ordinaire qu'un carbonate basique. Il faut même, si l'on veut l'obtenir exempt de carbonate alcalin, avec lequel il a toujours une tendance à se combiner, le préparer dans des dissolutions chaudes et étendues. Les sels doubles résultant de l'union d'un carbonate insoluble et de carbonates alcalins sont toujours facilement décomposables par l'eau bouillante.

691. **Composition des carbonates.** — Nous avons pris pour composition du sel neutre (668) la composition des carbonates naturels les plus abondants : carbonate de chaux, de baryte, de fer, de magnésie. La quantité d'oxygène contenue dans l'acide est double de celle qui est contenue dans la base. Mais il existe un grand nombre d'autres carbonates de compositions différentes, qui rentrent tous dans l'une des formules suivantes :

$NaO,HO,2CO^2$ (bicarbonate de soude),
$2NaO,HO,3CO^2$ (sesquicarbonate de soude ou natron),
NaO,CO^2 (carbonate neutre de soude),
$4MgO,HO,3CO^2$ (carbonate de magnésie blanche),
$3CuO,HO,2CO^2$ (carbonate bleu de cuivre ou azurite),
$2CuO,HO,CO^2$ (carbonate vert de cuivre ou malachite).

On ne connaît pas de carbonates bien définis des sesquioxydes, il existe au contraire des carbonates doubles très-nombreux.

692. **État naturel.** — On trouve un assez grand nombre de carbonates dans la nature ; nous citerons seulement les principaux.

Ce sont : le bicarbonate de soude, le sesquicarbonate de soude ou natron, les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie et de protoxyde de fer, les carbonates de cuivre (malachite et azurite). Le carbonate de chaux est de beaucoup le plus répandu ; il est l'un des éléments principaux de l'écorce de notre globe.

693. **Reproduction des carbonates naturels.** — De Sénarmont est

parvenu à reproduire les carbonates neutres naturels de fer, de manganèse, de cobalt, que l'on trouve toujours cristallisés en rhomboèdres, en chauffant, à une température élevée, dans des tubes scellés à la lampe, le mélange des dissolutions de sels de fer, de manganèse, de cobalt, etc., et de bicarbonates alcalins. On sait que, dans les circonstances ordinaires, on n'obtient que des carbonates amorphes et basiques, excepté pour le manganèse, qui donne un carbonate neutre, mais amorphe.

Le même procédé donne la malachite. J'ai montré qu'on obtenait l'azurite en laissant au contact, dans des vases fermés, une dissolution d'azotate de cuivre et des morceaux de craie. Celle-ci se recouvre d'abord d'une couche verte d'azotate tribasique de cuivre, qui se transforme à la longue en cristaux mamelonnés bleus d'azurite.

Dans la première partie de la réaction, il s'est dégagé de l'acide carbonique qui dissout le carbonate de chaux et forme avec lui un bicarbonate qui réagit à son tour sur l'azotate tribasique de cuivre, par double décomposition. On a en effet :

$$3(CuO,AzO^5) + 2(CaO,CO^2) + 2HO = 2(CaO,AzO^5) + 3CuO,AzO^5,2HO + 2CO^2,$$
$$CaO,HO,2CO^2 + 3CuO,2HO,AzO^5 = CaO,AzO^5 + 3CuO,2CO^2,HO + 2HO.$$

694. **Caractères génériques.** — Voir aux caractères des principaux sels (chapitre X).

SULFATES

Les sulfates sont tous solides, ils sont ordinairement solubles dans l'eau, excepté les sulfates de baryte et de plomb ; les sulfates de strontiane et de mercure le sont peu.

695. **Action de la chaleur.** — La chaleur est sans action sur les sulfates de potasse, de soude, de chaux et de baryte, de strontiane et de plomb ; elle décompose tous les autres. Il est facile de prévoir les produits qui résultent de cette décomposition, si l'on se rappelle l'action de la chaleur sur l'acide sulfurique (228).

Si l'on chauffe un sulfate facile à décomposer (sulfate de cuivre), il se produira de l'oxyde de cuivre et de l'acide sulfurique anhydre ; mais, comme ce dernier se décompose assez facilement quand on le chauffe, il se dégage en même temps de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Le sulfate de fer tend également à se décomposer, au rouge naissant, en protoxyde de fer et acide sulfurique anhydre ; mais, comme le protoxyde de fer est un corps très-avide d'oxygène, à cette température il décom-

pose une portion de l'acide en oxygène, qui suroxyde l'oxyde de fer, et en acide sulfureux, qu'on recueille avec l'acide anhydre :

$$2FeO,SO^3 = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3.$$

Les sulfates des oxydes des dernières sections se comportent, en général, comme le sulfate de cuivre ; mais si l'on prend les sulfates de bases plus puissantes, comme le sulfate de magnésie ou le sulfate de zinc, la température à laquelle l'oxyde peut se séparer de l'acide est trop élevée pour que ce dernier puisse exister, du moins en quantité notable ; on recueille donc un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène, et il reste de la magnésie ou de l'oxyde de zinc[1].

Le sulfate de protoxyde de manganèse se décomposerait comme le sulfate de magnésie, si le protoxyde de manganèse n'avait, comme on le sait (583), la propriété de se suroxyder quand on le chauffe dans l'air ou dans l'oxygène et de se transformer en oxyde salin. Il doit donc se dégager moins d'oxygène que dans le cas précédent. C'est ce que montre la formule suivante :

$$3(MnO,SO^3) = Mn^3O^4 + 3SO^2 + 2O.$$

696. **Action du carbone.** — Le carbone réduit tous les sulfates à une température suffisamment élevée.

Les sulfates alcalins et alcalino-terreux, chauffés avec du charbon à la température du rouge vif, se transforment en monosulfures ; il se dégage alors de l'oxyde de carbone :

$$KO,SO^3 + 4C = KS + 4CO ;$$
$$BaO,SO^3 + 4C = BaS + 4CO.$$

On utilise souvent cette propriété pour obtenir les sulfures de ces métaux.

Les sulfates des métaux terreux (de magnésie, d'alumine) se réduisent à l'état d'oxydes ; il se dégage un mélange d'oxyde de carbone, d'acide sulfureux et même de soufre. Cette réaction pouvait naturellement se prévoir : les sulfures de magnésium et d'aluminium ne se forment qu'avec une extrême difficulté ; l'action désoxydante du charbon s'est donc portée exclusivement sur l'acide sulfurique, et c'étaient les produits de la réaction mutuelle de ces deux corps qu'on devait obtenir.

Avec les sulfates métalliques, la réaction varie beaucoup suivant la température à laquelle on opère et la quantité du charbon. Nous allons

[1] Le sulfate de zinc donne encore à la distillation une très-petite quantité d'acide sulfurique anhydre.

en voir la raison, en considérant quelques exemples tirés d'un travail de Gay-Lussac sur ce sujet.

1° *Influence de la température.* — Si l'on chauffe du sulfate de zinc sec avec du charbon à la température du rouge sombre, on obtient un dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux dans la proportion de 2 volumes du premier pour 1 du second ; il reste de l'oxyde de zinc parfaitement pur[1] :

$$2(ZnO,SO^3) + C = 2ZnO + 2SO^2 + CO^2.$$

En portant rapidement le mélange de sulfate de zinc et de charbon à une température très-élevée, on obtient du sulfure de zinc et de l'oxyde de carbone :

$$ZnO,SO^3 + 4C = ZnS + 4CO.$$

Remarquons qu'un excès de charbon ne peut changer, dans la première expérience, les résultats que nous venons d'indiquer. En effet, dans le premier cas, la température étant peu élevée, le charbon ne peut réagir que sur l'acide sulfurique, puisque l'oxyde de zinc n'est réductible qu'à une température élevée ; il se produit nécessairement de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux :

$$2SO^3 + C = 2SO^2 + CO^2$$

Dans le second cas, la température est suffisamment élevée pour que l'acide sulfureux et l'oxyde de zinc soient réduits par le charbon ; il en résulte du soufre et un métal qui s'unissent ; il ne se dégage que de l'oxyde de carbone, parce qu'à cette température, l'acide carbonique est réduit par le charbon en excès.

Les sulfates de nickel, de cobalt, de cuivre, d'argent, de mercure, facilement décomposables par la chaleur, chauffés avec du charbon au rouge très-obscur, donnent nécessairement un dégagement d'acide sulfureux et d'acide carbonique, mais, de plus, leur oxyde est ramené à l'état de métal :

$$CuO,SO^3 + C = SO^2 + CO^2 + Cu.$$

Mais si l'on opérait à une température élevée, surtout avec le sulfate de cuivre, on obtiendrait du sulfure de cuivre et de l'oxyde de carbone, à raison de la réduction de l'acide sulfureux par le charbon et de l'affinité du soufre pour le cuivre.

[1] On pourrait donc obtenir du zinc métallique en chauffant du sulfate de zinc avec un excès de charbon, doucement d'abord, pour décomposer l'acide sulfurique ; au rouge vif ensuite, pour réduire l'oxyde de zinc formé dans la première partie de l'opération.

Le sulfate de plomb que la chaleur ne décompose pas ne peut être réduit par le charbon qu'au rouge sombre ; à cette température, l'affinité du plomb pour le soufre détermine la décomposition complète de l'acide sulfurique par le charbon ; il se dégage de l'acide carbonique, qui peut être mélangé avec de l'oxyde de carbone, et il reste du sulfure de plomb :

$$PbO,SO^3 + 2C = PbS + 2CO^2.$$

2° *Influence de la quantité de charbon.* — Admettons que, au lieu d'opérer sur un mélange de 1 équivalent de sulfate de plomb et de 2 équivalents de carbone, on ait pris seulement 1 équivalent de ce dernier corps. Il est évident que la moitié du sulfate de plomb sera ramenée à l'état de sulfure ; mais alors le sulfure de plomb formé réagira sur le sulfate de plomb non décomposé et produira du plomb métallique et de l'acide sulfureux. La première phase de l'opération peut donc se représenter par la formule :

$$PbO,SO^3 + C = 1/2\,(PbS) + 1/2\,(PbO,SO^3) + CO^2\,;$$

la seconde, par la formule

$$1/2\,PbS + 1/2\,(PbO,SO^3) = SO^2 + Pb\,;$$

de telle façon que si l'on considère seulement le résultat final et le point de départ, on peut croire que la décomposition du sulfate de plomb est identique avec celle du sulfate de cuivre : on a, en effet, en combinant les deux formules,

$$PbO,SO^3 + C = CO^2 + SO^2 + Pb.$$

On peut même, en diminuant encore la quantité de charbon, obtenir de l'oxyde de plomb ; on a en effet

$$2(PbO,SO^3) + C = CO^2 + 2SO^2 + 2PbO.$$

Mais, en réalité, l'opération présente, comme la précédente, deux phases, indiquées suffisamment par les formules :

$$2(PbO,SO^3) + C = CO^2 + 1/2\,PbS + \tfrac{3}{2}\,(PbO,SO^3)$$
$$1/2\,PbS + 3/2\,(PbO,SO^3) = 2SO^2 + 2PbO.$$

697. **Action de l'hydrogène.** — L'action de l'hydrogène sur les sulfates se rapproche de celle du charbon ; toutefois elle a été moins étudiée, et les résultats obtenus sont aussi moins nets.

Néanmoins, on peut dire que les sulfates alcalins et alcalino-terreux sont réduits par l'hydrogène à l'état de sulfures ; les sulfates des métaux terreux, comme le sulfate d'alumine, sont ramenés à l'état d'oxy

des; il se dégage de la vapeur d'eau, de l'acide sulfureux et même du soufre ou de l'acide sulfhydrique, parce que l'hydrogène agit ici sur l'acide sulfurique (232); enfin, avec les métaux terreux, il se forme tantôt des oxysulfures, tantôt des sulfures mélangés ou non de métal, du moins à la température du rouge sombre, à laquelle Arfwedson a étudié cette dernière action.

Ainsi le sulfate de manganèse laisse un résidu vert ayant sensiblement la composition représentée par la formule

$$MnO,MnS.$$

Les sulfates de cobalt, de nickel et de fer donnent des sulfures ou des sous-sulfures; le sulfate de plomb, un mélange de plomb et de sulfure.

698. **Action des autres métalloïdes.** — L'action des autres métalloïdes n'a pas été étudiée; on peut seulement affirmer que l'oxygène et l'azote sont sans action sur les sulfates, tandis que le phosphore, le bore, le silicium, pourront désoxyder leur acide plus ou moins complétement, à une température élevée, et former avec leurs bases des phosphates, des borates et des silicates.

699. **Action des métaux.** — Le potassium et le sodium décomposent la plupart des sulfates à la température du rouge naissant; il se produit nécessairement du sulfure de potassium, et de la potasse, et, si l'alliage est possible, un alliage du métal avec le potassium. Le fer et le zinc peuvent également décomposer quelques sulfates au rouge, mais les produits de la réaction varient avec la nature du sulfate.

700. **Action des acides.** — Les sulfates ne sont point décomposés par les autres acides à la température ordinaire (à moins qu'on n'emploie un acide qui agisse sur l'oxyde, comme l'acide sulfhydrique). Les acides fixes, acides phosphorique, borique, silicique, les décomposent à la température élevée, en déplaçant l'acide. (Exemple : silice et sulfate de soude.)

701. **État naturel.** — Il existe vingt-deux sulfates dans la nature; les principaux sont les sulfates de chaux, de baryte, de strontiane, d'alumine, de magnésie et de cuivre, et le sulfate double d'alumine et de potasse.

702. **Préparation.** — Les sulfates naturels peuvent s'extraire du sein de la terre ou des eaux minérales qui les contiennent; pour les autres, et même pour les sulfates peu abondants ou qu'on veut obtenir purs, on a recours aux méthodes suivantes :

1° *Par double décomposition.* — On obtient ainsi les sulfates insolu-

bles ou peu solubles de baryte, de strontiane, de plomb, de sous-oxyde de mercure et d'argent.

2° *Par l'action de l'acide sur un métal.* — On prépare le sulfate de zinc en dissolvant ce métal dans l'acide étendu ; les sulfates d'antimoine et d'oxyde de mercure s'obtiendront en faisant chauffer ces métaux avec de l'acide concentré.

3° *Le grillage des sulfures.* — On peut aussi préparer par ce procédé les sulfates de fer, de cuivre, de zinc ; les autres s'obtiennent en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'oxyde ou sur le carbonate.

703. **Composition** — Dans les sulfates neutres de potasse, de soude, etc., l'oxygène de l'acide est triple de l'oxygène de la base. On représente donc leur composition par la formule MO,SO^3 ; il existe des sulfates acides (sesquisulfate et bisulfate de potasse et de soude) et des sulfates basiques ; mais ces derniers sont peu intéressants.

704. **Caractères génériques.** — Ils sont indiqués au paragraphe 727.

AZOTATES

Les azotates sont solides ; tous sont solubles dans l'eau, excepté quelques azotates basiques.

705. **Action du feu.** — 1° *Azotates alcalins.* — Les azotates de potasse et de soude fondent d'abord sous l'influence de la chaleur ; mais, au rouge, ils se décomposent en oxygène qui se dégage avec quelques vapeurs nitreuses, et en azotite à réaction alcaline, qui reste dans le creuset où s'effectue l'opération :

$$NaO,AzO^5 = NaO,AzO^3 + O^2.$$

L'azotite de soude se décompose à son tour à une température plus élevée en donnant de la soude anhydre et les produits de décomposition de l'acide azoteux (azote, oxygène, acide hypoazotique) ; mais cette réaction ne peut être utilisée pour la préparation des alcalis anhydres, parce qu'on ne trouve point de vase où l'on puisse l'effectuer. Les creusets en terre sont vitrifiés et fondus par les alcalis ; les creusets métalliques sont fortement oxydés et perforés ; ils sont fondus, s'ils sont en métaux inoxydables, mais facilement fusibles comme l'argent et l'or.

La présence du bioxyde de manganèse rend cependant cette décomposition possible dans un creuset de terre, mais alors la soude anhydre est mélangée au bioxyde de manganèse, qui n'a éprouvé aucune altéra-

tion et on ne peut la séparer de ce corps qu'en l'hydratant. Cette expérience permet, d'après M. Wöhler, d'obtenir facilement une dissolution de soude pure.

2° *Azotates des divers protoxydes.* — L'azotate de baryte et la plupart des azotates métalliques se décomposent par la chaleur, à une température qui ne dépasse pas le rouge. L'oxyde métallique reste, tandis que l'acide azotique se trouve décomposé en oxygène et acide hypoazotique. Les préparations de la baryte et de l'acide hypoazotique (134) sont fondées sur ces faits. Toutefois, si l'oxyde métallique existant dans l'azotate avait de la tendance à se suroxyder, ce phénomène aurait lieu, et l'on obtiendrait le plus oxydé des oxydes stables de ce métal à la température de l'expérience. C'est ainsi que l'azotate de protoxyde de manganèse légèrement chauffé se décompose en bioxyde de manganèse et acide hypoazotique :

$$MnO,AzO^5 = MnO^2 + AzO^4.$$

3° *Azotates des sesquioxydes et des métaux précieux.* — Ces azotates sont très-peu stables, et, comme ils sont toujours hydratés, ils se décomposent facilement, à une température inférieure à 200°, en acide azotique ordinaire et en oxyde métallique. Exemples : azotates d'alumine, de palladium.

706. **Action des métalloïdes.** — L'action des azotates sur les autres corps est, d'après ce qui vient d'être dit, nécessairement oxydante; par conséquent, nous devons nous attendre à voir les métalloïdes réducteurs, tels que le soufre, le carbone et le phosphore, agir vivement sur les azotates, tandis que le chlore, l'oxygène et l'azote seront sans action sur eux. Le chlore ne peut agir que sur l'oxyde qu'ils contiennent. Nous étudierons ici principalement l'action du soufre et du charbon.

707. **Action du soufre.** — Le soufre, en présence d'un excès d'azotate de soude, se transforme en sulfate et dégage du bioxyde d'azote :

$$NaO,AzO^5 + S = NaO,SO^3 + AzO^2.$$

Cette réaction a souvent été utilisée pour la préparation du bioxyde d'azote que l'on doit introduire dans les chambres de plomb où se forme l'acide sulfurique. Mais, si la proportion du soufre est plus considérable, la réduction de l'acide azotique est complète; il se dégage alors de l'azote et de l'acide sulfureux :

$$NaO,AzO^5 + 2S = NaO,SO^3 + SO^2 + Az.$$

Enfin, si la proportion de soufre augmente encore, il se forme un sul-

fure métallique avec les azotates métalliques : c'est ce qui se produit, par exemple, quand on chauffe un mélange de soufre en excès et d'azotate de plomb :

$$PbO,AzO^5 + 4S = PbS + 3SO^2 + Az.$$

708. **Action du charbon.** — Le charbon brûle vivement en présence des azotates ; aussi reconnaît-on facilement ces sels à la propriété qu'ils ont de *fuser* quand on les projette sur quelques charbons ardents. Ceux-ci, se trouvant au contact d'une matière qui cède de l'oxygène, brûlent avec une vivacité inaccoutumée, en produisant instantanément une grande quantité de gaz : c'est de là que résulte le bruit de fusée qui accompagne ce phénomène. Les produits de la réaction du charbon sur les azotates sont faciles à prévoir ; mais, pour préciser, considérons d'abord les mélanges d'azotate de potasse et de charbon. Les diverses réactions possibles seront comprises dans les formules suivantes :

$$(1) \qquad 2(KO,AzO^5) + 5C = 2(KO,CO^2) + 3CO^2 + 2Az,$$
$$(2) \qquad KO,AzO^5 + 4C = KO,CO^2 + 3CO + Az.$$

La combustion représentée par la formule (1) est complète ; elle produit plus de chaleur que tout autre mélange de charbon et d'azotate ; la réaction représentée par la formule (2) produit, au contraire, la chaleur minimum que peuvent dégager de semblables mélanges, à cause de la production de l'oxyde de carbone.

Avec les azotates métalliques, l'azotate de plomb, par exemple, il est clair que le charbon ne donne point de carbonate, mais que l'oxyde lui-même est désoxydé et ramené à l'état métallique.

Avec les azotates de chaux et de magnésie dont les oxydes sont irréductibles, l'acide azotique seul est désoxydé par le charbon, et l'on obtient les mêmes produits que si l'on faisait agir l'acide azotique ou les produits de sa décomposition sur le charbon, à une température élevée.

709. **Action du mélange de soufre et de charbon.** — De pareils mélanges constituent la *poudre*, dont il sera question à propos de l'azotate de potasse ; pour l'instant, nous ferons seulement remarquer que, si, dans ces mélanges, le soufre tend à former des sulfates, le charbon tend aussi à transformer ces sulfates en sulfures ; aussi peut-on, par un dosage convenable, obtenir, comme produits de la réaction, de l'acide carbonique, de l'azote et du sulfure de potassium :

$$KO,AzO^5 + S + 3C = KS + 3CO^2 + Az.$$

Le phosphore chauffé avec les azotates donnera des phosphates.

710. **Action des acides.** — Les acides fixes, acides sulfurique, phosphorique, etc., chassent facilement l'acide azotique de ses combinaisons à une température peu élevée ; l'acide chlorhydrique agit sur les azotates, et, s'il est en excès, il peut, par l'ébullition, les transformer en chlorures, en dégageant les produits qui résultent de l'action mutuelle des acides azotique et chlorhydrique (eau régale) (325) ; les autres acides sont sans action.

711. **Action des métaux et des oxydes métalliques.** — Beaucoup de métaux sont facilement oxydés par l'azotate de potasse ; on utilise très-souvent cette propriété pour purifier ceux qui sont peu oxydables. Ainsi, par exemple, on fond le bismuth avec de l'azotate de potasse, pour lui enlever les métaux étrangers, tels que le plomb, l'étain, qui peuvent le souiller. On s'en sert également pour transformer en acides métalliques certains oxydes métalliques ; ainsi, le minerai de chrome ou fer chromé (FeO,Cr^2O^3) chauffé avec de l'azotate de potasse donne du chromate de potasse et du sesquioxyde de fer. Ici, les azotates agissent à la fois par l'oxygène et par la base qu'ils contiennent : cette dernière tend à déterminer la production de l'acide et lui donne plus de fixité.

712. **Composition des azotates.** — Dans les azotates neutres de potasse, de chaux, d'argent, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 5 à 1. La formule des azotates neutres est donc :

$$MO,AzO^5.$$

On ne connaît pas d'azotates acides; il existe, au contraire, des azotates métalliques basiques : tels sont les azotates bibasiques de mercure, de plomb ; les azotates tribasiques de mercure, de cuivre, de bismuth, etc. En général, ces composés basiques sont doués d'une faible solubilité.

713. **État naturel.** — On ne trouve dans la nature que les azotates de potasse, de chaux, de magnésie et l'azotate de soude ; les premiers s'effleurissent à la surface du sol, dans les pays chauds et sur les murs de nos écuries : ils constituent le salpêtre. L'azotate de soude est plus abondant : il constitue au Chili des dépôts d'une richesse extrême, assez analogues aux gisements du sel gemme de l'Europe.

714. **Caractères.** Voir le paragraphe 733.

CHAPITRE VIII

RÉACTIONS QUI PERMETTENT DE RECONNAITRE LE GENRE D'UN SEL OU PLUS GÉNÉRALEMENT D'UN COMPOSÉ MÉTALLIQUE.

Nous avons réuni dans ce chapitre les réactions qui permettent, soit de reconnaître la nature des principaux composés des métaux, soit même de les séparer.

COMPOSÉS BINAIRES.

715. **Oxydes.** — Les oxydes des métaux précieux et les peroxydes que l'on calcine dégagent de l'oxygène, reconnaissable à la propriété qu'il possède d'enflammer une allumette présentant quelques points en ignition. Les autres oxydes, mélangés à du carbone et calcinés, dégagent de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et, chauffés au rouge dans l'hydrogène, ils donnent de l'eau, le métal étant mis en liberté. Ceux qui résistent à l'action de l'hydrogène et du carbone donnent, quand on les soumet à l'action simultanée du chlore et du carbone à une température élevée, un chlorure métallique, du gaz chloroxycarbonique et de l'oxyde de carbone inflammable.

716. **Sulfures.** — Plusieurs sulfures, chauffés dans un tube, donnent un sublimé de soufre ; beaucoup, chauffés au rouge dans un tube traversé par un courant d'air, dégagent de l'acide sulfureux, reconnaissable par son odeur. Quelques-uns, chauffés au rouge dans un courant d'hydrogène, dégagent de l'hydrogène sulfuré. Dissous dans l'acide azotique ou dans l'eau régale, ils donnent de l'acide sulfurique ou forment un dépôt de soufre. Calcinés avec de l'azotate de potasse, ils produisent du sulfate de potasse. Fondus au chalumeau sur le charbon avec du carbonate de soude, ils donnent du sulfure de sodium soluble dans l'eau, et qui dégage, quand on le traite par les acides, de l'hydrogène sulfuré

précipitant en noir les dissolutions de plomb et noircissant l'argent humide.

717. **Séléniures.** — Calcinés, ils dégagent l'odeur du sélénium (271). Chauffés dans un tube de verre, ils donnent parfois un sublimé rouge de sélénium. Fondus au chalumeau sur le charbon avec du carbonate de soude, ils donnent du séléniure de sodium soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge et de laquelle le sélénium se sépare promptement, au contact de l'air, avec une couleur rouge. Calcinés avec l'azotate de soude, ils donnent du séléniate de soude (731).

718. **Tellurures.** — Ils se comportent, sous l'influence de la chaleur, des alcalis et du charbon, comme les séléniures. La dissolution du tellurure de sodium est d'un rouge pourpre et laisse, très-promptement, déposer, au contact de l'air, le tellure, sous forme de poudre grise. Calcinés avec du salpêtre et du carbonate de soude, ils donnent des tellurates (732).

719. **Phosphures.** — Si on les calcine avec un mélange de salpêtre et de carbonate de soude, ils donnent des phosphates alcalins ; l'acide azotique les oxyde et les fait passer à l'état de phosphates.

720. **Arséniures.** — Calcinés à l'air, ils donnent généralement une fumée blanche ayant l'odeur de l'ail ; chauffés dans un tube, ils donnent le plus souvent un sublimé d'arsenic. Avec l'acide azotique, ils donnent de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique. Fondus avec un mélange de salpêtre et de carbonate de soude, ils donnent un arséniate alcalin soluble, facile à reconnaître.

721. **Chlorures.** — Ceux des métaux qui décomposent l'eau dégagent de l'acide chlorhydrique avec de l'acide sulfurique concentré, ou du chlore, si on les mélange avec du bioxyde de manganèse. Ceux qui sont solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc de chlorure d'argent, caséeux, devenant violet à la lumière, insoluble dans l'acide azotique, très-soluble dans l'ammoniaque et l'hyposulfite de soude. Les chlorures insolubles, calcinés avec du carbonate de soude, forment du chlorure de sodium, qu'on reconnaîtra aux caractères précédents.

722. **Bromures.** — Chauffés dans le chlore, ils donnent des vapeurs rouges de brome. L'eau chlorée sépare des dissolutions de bromure, du brome, reconnaissable par la coloration jaune de sa dissolution, et qu'on peut enlever en agitant le liquide avec l'éther. Avec l'azotate d'argent, mêmes réactions que pour les chlorures. Calcinés avec du carbonate de soude, les bromures insolubles donnent du bromure de sodium soluble, facilement reconnaissable aux caractères que nous venons d'indiquer.

723. **Iodures.** — L'acide azotique, chargé de vapeurs nitreuses, ou l'eau chlorée, ajoutée goutte à goutte, séparent des iodures solubles, de l'iode, reconnaissable à sa couleur noire, aux vapeurs violettes qu'il émet lorsqu'on le chauffe, ou à sa réaction sur l'empois d'amidon. L'azotate d'argent précipite des iodures solubles de l'iodure d'argent jaunâtre très-peu soluble dans l'ammoniaque. Avec l'azotate de plomb, ils donnent un précipité jaune, et un précipité rouge avec l'azotate de mercure. Mélangés et chauffés avec une dissolution de sulfate de cuivre dans l'acide sulfureux, les iodures donnent un précipité blanc d'iodure cuivreux, qui, chauffé avec du bioxyde de manganèse, dégage des vapeurs violettes d'iode. Les iodures insolubles, calcinés avec du carbonate de soude, donnent de l'iodure de sodium soluble, qu'on reconnaît aux caractères précédents.

724. **Fluorures.** — Chauffés dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique concentré, ils dégagent, en s'échauffant, des vapeurs d'acide fluorhydrique avec lesquelles on peut graver sur le verre. Les fluorures solubles ne sont pas précipités par les sels d'argent. Mêlés à de la silice et chauffés avec de l'acide sulfurique, ils dégagent du fluorure de silicium gazeux que l'eau décompose en donnant de la silice gélatineuse (408).

725. **Cyanures.** — La plupart dégagent avec l'acide chlorhydrique de l'acide cyanhydrique reconnaissable à son odeur. Chauffés avec du salpêtre, ils brûlent et donnent du carbonate de potasse. Calcinés avec du carbonate de soude, ils donnent du cyanure de sodium soluble dans l'eau. On reconnaîtra ce sel en versant sa dissolution dans un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer; dissous dans l'acide chlorhydrique, il se produira un précipité bleu de Prusse. On peut encore saturer cette dissolution par l'acide azotique; elle exhalera alors une odeur d'acide cyanhydrique et produira avec l'azotate d'argent un précipité floconneux de cyanure d'argent. Le cyanogène et l'acide cyanhydrique traités par une dissolution de potasse étendue donneront un cyanure qu'on reconnaîtra aux caractères précédents.

726. **Carbures.** — Dissous dans les acides, ils abandonnent la plus grande partie de leur carbone, sous forme de poudre noire ou de lamelles graphitoïdes. Les carbures des métaux qui décomposent l'eau dégagent, quand on les dissout dans l'acide chlorhydrique, du carbure d'hydrogène infect et laissent déposer du charbon.

SELS.

727. **Sulfates.** — Les sulfates solubles donnent, avec les sels de baryte, un précipité blanc tout à fait insoluble dans les acides. Ils donnent également un précipité avec les sels de plomb ; mais ce dernier n'est pas tout à fait insoluble, et le tartrate d'ammoniaque en dissout une grande quantité. Les sulfates insolubles, calcinés avec du carbonate de soude, donnent du sulfate de soude soluble. Chauffés sur le charbon avec du carbonate de soude dans la flamme réductrice du chalumeau, ils forment du sulfure de sodium, qu'on reconnaît ainsi qu'il a été indiqué plus haut (716).

728. **Hyposulfates.** — Ils dégagent de l'acide sulfureux, et laissent un sulfate pour résidu quand on les calcine. Leur dissolution ne précipite pas directement par les sels de baryte ; mais il se produit un précipité de sulfate de baryte lorsqu'on les fait bouillir avec ces sels, après y avoir ajouté de l'acide azotique.

729. **Sulfites.** — Traités par les acides, ils répandent l'odeur d'acide sulfureux sans laisser déposer de soufre ; si l'on y verse de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique, ils laissent déposer du soufre.

730. **Hyposulfites.** — Leurs dissolutions, au contact des acides, dégagent de l'acide sulfureux et laissent déposer du soufre. Chauffés dans un tube, ils donnent un sublimé de soufre et un résidu formé ordinairement par un mélange de sulfate et de sulfure métallique. Ils donnent, avec les sels d'argent, un précipité blanc qui noircit rapidement ; avec les sels de baryte, un précipité peu soluble d'hyposulfite de baryte.

731. **Séléniates et sélénites.** — Les séléniates se comportent comme les sulfates avec les sels de baryte. A la flamme extérieure du chalumeau, ils répandent l'odeur du sélénium et donnent, quand on les chauffe sur du charbon, du sélénium libre. Calcinés avec le carbonate de soude, ils donnent du séléniate de soude que l'on fait bouillir avec du sel ammoniac ; du sélénium se précipite. Si l'on faisait bouillir la dissolution avec de l'acide chlorhydrique concentré, on dégagerait du chlore, l'acide sélénique étant ramené à l'état sélénieux ; en y ajoutant ensuite de l'acide sulfureux, on aurait un précipité de sélénium rouge. Les sélénites répandent à la flamme extérieure du chalumeau l'odeur de sélénium, et l'acide sulfureux les réduit immédiatement en sélénium rouge.

732. **Tellurates et tellurites.** — Leurs dissolutions dans l'acide chlorhydrique concentré, mélangées à de l'acide sulfureux, donnent, par la chaleur, du tellure sous forme de poudre grise.

733. **Azotates.** — Ils fusent sur des charbons incandescents. Ceux qui renferment des alcalis fixes laissent comme résidu une masse alcaline. Mélangés avec de la tournure de cuivre et de l'acide sulfurique, ils laissent dégager des vapeurs rutilantes. Leur dissolution, colorée par une goutte de dissolution d'indigo et mélangée à de l'acide sulfurique, se décolore par la chaleur. Une dissolution de sulfate de protoxyde, de fer dans l'acide concentré, prend une couleur violette par l'addition d'une très-petite quantité d'un azotate quelconque et devient d'un noir brun avec un peu plus de sel.

734. **Azotites.** — Dégagent avec les acides étendus des vapeurs rutilantes.

735. **Phosphates.** — Les phosphates solubles donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune ou blanc, également soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Mélangés avec du sel ammoniac et une dissolution concentrée de sulfate de magnésie, ils donnent un précipité blanc cristallin, qui ne se forme dans les dissolutions étendues que par une agitation prolongée. On calcine les phosphates insolubles avec du carbonate de soude ; on dissout le phosphate de soude dans l'eau, et, après avoir à peu près saturé la liqueur par l'acide azotique, on obtient le précipité jaune d'azotate d'argent. Quelques phosphates insolubles jaunissent de suite par le contact d'une solution d'azotate d'argent. On constate dans un liquide la présence de traces d'acide phosphorique en ajoutant à cette liqueur une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique ; il se produit aussitôt un précipité jaune pulvérulent.

736. **Phosphites et hypophosphites.** — Ils dégagent de l'hydrogène, ou de l'hydrogène phosphoré lorsqu'on les calcine, et se transforment en phosphates. Les phosphites précipitent l'eau de chaux, qui n'est pas précipitée par les hypophosphites. Ils réduisent les sels d'argent et de mercure.

737. **Arséniates.** — Chauffés sur le charbon avec du carbonate de soude à la flamme intérieure du chalumeau, ils répandent une forte odeur d'ail ; les sels solubles donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité rouge-brique. Les arséniates insolubles, chauffés avec du carbonate de soude, se transforment en arséniates alcalins solubles. On peut reconnaître leurs dissolutions avec l'appareil de Marsh (196).

738. **Arsénites.** — Chauffés sur le charbon avec le carbonate de soude, ils répandent aussi l'odeur d'ail. Chauffés avec un cyanure alcalin dans un petit tube, ils donnent un anneau miroitant d'arsenic. Les sels solu-

bles donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique. Additionnés d'acide chlorhydrique, ils sont immédiatement précipités en jaune par l'acide sulfhydrique; les arséniates ne précipitent qu'au bout d'un jour ou deux. L'appareil de Marsh permet aussi de les reconnaître.

739. — **Perchlorates.** Chauffés dans un tube, ils dégagent beaucoup d'oxygène et laissent un chlorure métallique facile à reconnaître (721). Ils fusent sur des charbons ardents; le résidu n'est jamais alcalin; ils ne sont pas décomposés par l'acide sulfurique à froid.

740. **Chlorates.** — Chauffés sur le charbon, ils fusent comme les perchlorates. Ils détonent avec l'acide sulfurique concentré, ou se colorent en jaune, en donnant un gaz jaune qui a une odeur de chlore. Ils forment, avec l'acide chlorhydrique, en dégageant du chlore, une liqueur d'un jaune foncé qui décolore l'indigo et la teinture de tournesol.

741. **Hypochlorites.** — Leur dissolution décolore les dissolutions d'indigo et de tournesol. Ils dégagent du chlore avec l'acide chlorhydrique faible; avec l'ammoniaque, ils dégagent de l'azote doué de l'odeur piquante du chlorure d'azote.

742. **Bromates et iodates.** — Chauffés seuls ou sur le charbon, ils se comportent comme les chlorates et laissent pour résidu un bromure ou un iodure métallique. Le protochlorure d'étain et l'acide sulfureux les transforment en bromures et iodures métalliques. L'acide sulfureux peut, même dans une liqueur acide, mettre l'iode et le brome en liberté.

743. **Carbonates.** — Ils font effervescence avec les acides, en dégageant de l'acide carbonique qui donne un précipité blanc dans l'eau de chaux.

744. **Borates.** — Ils fondent au chalumeau en une perle vitreuse. Si l'on verse de l'acide sulfurique dans leurs dissolutions concentrées et chaudes, il se dépose, pendant le refroidissement, des écailles cristallines d'acide borique. Cette dissolution acide colore en vert la flamme de l'alcool.

745. **Silicates.** — Le sel ammoniac précipite des silicates solubles, de la silice gélatineuse. Saturés par l'acide chlorhydrique, évaporés à siccité et repris par l'eau, ils laissent un dépôt de silice pulvérulente. Les silicates insolubles, traités par le carbonate de soude, donnent du silicate de soude soluble dans l'eau, dans lequel on manifeste ces réactions. Avec le fluorure de calcium et l'acide sulfurique, ils donnent du fluorure de silicium; les borates donneraient du fluorure de bore.

746. Nous ajoutons à ce résumé un tableau méthodique, indiquant la

marche à suivre pour trouver la nature d'un de ces composés, en nous bornant toutefois aux plus usuels :

MARCHE A SUIVRE POUR DÉTERMINER LE GENRE DES SELS ET DES PRINCIPAUX COMPOSÉS BINAIRES.

- On projette un peu de la matière sur des charbons ardents.
  - Elle fuse. On traite le sel par l'acide sulfurique *étendu*.
    - Il se dégage des vapeurs rutilantes. — Le sel était un AZOTITE.
    - Il ne se dégage rien. On chauffe le sel dans un petit tube, sur des charb. ardents.
      - Il se dégage de l'oxygène pur[1], et il reste un résidu neutre de chlorure métallique facile à reconnaître. — Le sel était un CHLORATE
      - Il se dégage de l'oxygène ordinairement mélangé d'acide hypoazotique, à une température généralement plus élevée que pour le chlorate. — Le sel était un AZOTATE.
  - Elle ne fuse pas. On la chauf. avec de l'acide sulfurique dans un petit ballon muni d'un tube abducteur, pour recueillir les gaz.
    - Il se dégage un gaz ou une fumée acide. On recueil. sur le mercure.
      - Dégagement de gaz fumant à l'air.
        - Le gaz attaque le verre. — Le composé était un FLUORURE
        - Il n'attaque pas le verre. Il dégage du chlore[2] quand on ajoute au mélange du bioxyde de manganèse. — Le composé était un CHLORURE
      - Dégagement de gaz non fumant.
        - Gaz inodore, précipitant l'eau de chaux. — Le sel était un CARBONATE
        - Gaz ayant l'odeur suffocante du soufre qui brûle. — Le sel était un SULFITE.
        - Gaz ayant l'odeur des œufs pourris. Combustible et noircissant le papier imprégné d'acétate de plomb. — Le composé était un SULFURE.
    - Il ne se dégage rien. On ajoute à la dissolution concentrée et chaude du sel de l'acide sulfurique[3].
      - Il se forme un précipité.
        - La liqueur, en se refroidissant, laisse déposer des écailles cristallines d'acide borique. — Le sel était un BORATE.
        - Il se produit immédiatement un précipité gélatineux de silice insoluble, quand il a été desséché. — Le sel était un SILICATE
      - Il ne se forme pas de précipité. On ajoute du chlorure de barium, qui détermine un précipité blanc.
        - Le précipité est soluble dans l'acide azotique. — Le sel était un PHOSPHATE[4].
        - Le précipité est insoluble dans l'acide azotique. — Le sel était un SULFATE.

[1] Il se dégagerait également de l'oxygène avec les perchlorates, hypochlorites, bromates et iodates ; il sera toujours facile de distinguer ces corps entre eux et des chlorates.

[2] Si, au lieu d'un chlorure, on avait un bromure ou un iodure, on obtiendrait un dégagement de brome ou d'iode en vapeurs.

[3] Si le sel à essayer n'était pas soluble, on le fondrait avec du carbonate de soude ; en reprenant par l'eau, on obtiendrait une dissolution alcaline du sel, sur laquelle on opérerait après l'avoir neutralisée.

[4] Les arséniates se comporteraient comme les phosphates ; mais d'autres caractères permettent de distinguer (757).

Remarque. — On ne manquera pas de vérifier le résultat obtenu, au moyen des réactions indiquées plus haut pour chaque genre de sels.

LIVRE TROISIÈME

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉTAUX ET DE LEURS COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

MÉTAUX ALCALINS

Ces métaux sont le potassium, le sodium, le césium, le rubidium, le lithium et le thallium. Les sels ammoniacaux, isomorphes des sels de potasse doivent naturellement être rapprochés des combinaisons des métaux alcalins.

Ce groupe est particulièrement caractérisé par la solubilité de l'oxyde basique des métaux qui le composent et de la plupart de ses combinaisons. Ainsi les carbonates et phosphates neutres des autres métaux sont insolubles, ceux des métaux alcalins sont solubles. Il n'y a d'exception que pour le lithium, qui s'éloigne encore des métaux alcalins par un autre caractère important. Son sulfate ne forme pas d'alun. Le lithium est réellement intermédiaire par les propriétés de ses combinaisons entre le potassium (et ses analogues) et le magnésium.

L'oxyde, le carbonate et le phosphate de thallium neutre sont solubles, mais son chlorure et son iodure sont presque insolubles. Ce caractère et d'autres encore rapprochent le thallium des métaux lourds, tels que le plomb et l'argent.

Il est difficile de distinguer entre elles les combinaisons du potassium, du césium et du rubidium. C'est surtout par le spectroscope qu'on y parvient rapidement. Les combinaisons du sodium obtenues dans les mêmes circonstances que celles du potassium qui leur correspondent,

en diffèrent ordinairement en ce qu'elles ont une plus grande quantité d'eau d'hydratation. Les sels hydratés de la soude sont généralement efflorescents, tandis que ceux de potasse sont plutôt déliquescents. Ils présentent en outre des différences de solubilité qui permettent de les distinguer et d'effectuer leur séparation.

Nous étudierons les métaux alcalins, dans l'ordre suivant : potassium, rubidium et césium, ammonium, sodium, lithium et thallium.

POTASSIUM. — COMPOSÉS PRINCIPAUX. — POUDRE

Potassium K = 39,14.

747. **Historique de la découverte du Potassium.** — Cette découverte, l'une des plus importantes de la chimie, est due à Humphry Davy (1807). Jusque-là, la potasse, la soude et les terres étaient considérées comme des corps simples, quoique l'ensemble de leurs propriétés et notamment la faculté de former des sels avec les acides, les rapprochât des composés oxygénés des métaux connus. Cette analogie de propriétés se trouva naturellement expliquée par la découverte de leurs métaux, et l'on admit alors que toutes les bases contenaient un métal uni à l'oxygène. Cette vue reçut des expériences ultérieures de M. Wöhler, une éclatante confirmation. Cet illustre chimiste parvint, en 1827, à isoler les métaux des bases terreuses telles que l'alumine, la glucine et la zircone.

748. **Expériences de Davy.** — On place un morceau de potasse légèrement humectée sur une plaque de platine communiquant avec le pôle positif d'une pile puissante, et l'on met l'autre face du morceau de potasse en contact avec un fil de platine attaché au pôle négatif. On voit alors se former autour de l'extrémité de ce fil une multitude de petits globules métalliques semblables à ceux du mercure, qui parfois s'enflamment et brûlent vivement dans l'air en reproduisant de la potasse. Ces globules sont formés par le radical métallique de la potasse, le *potassium*. On l'obtient plus facilement et en plus grande quantité même avec des piles assez faibles, en versant sur du mercure, contenu dans un creuset de platine qui sert de pôle négatif, une dissolution très-concentrée de potasse caustique dans laquelle se trouvent encore des fragments de potasse non dissoute; le pôle positif de la pile, terminé par un fil de platine, plonge dans la dissolution; on voit le mercure s'épais-

sir peu à peu, il s'y produit des cristaux métalliques d'apparence cubique, constitués par un *amalgame* de potassium bien moins altérable que le métal pur[1]. L'eau et l'oxyde de potassium sont décomposés simultanément, l'hydrogène et l'oxygène se dégagent à l'état gazeux, le potassium s'unit au mercure. On introduit l'amalgame dans une petite cornue ou dans un petit tube rempli d'azote, et l'on chauffe avec une lampe à alcool; le mercure se volatilise, il reste un globule de potassium fondu.

749. **Expériences de Gay-Lussac et Thénard.** — Ce procédé s'applique également au sodium, mais malheureusement il ne permet d'ob-

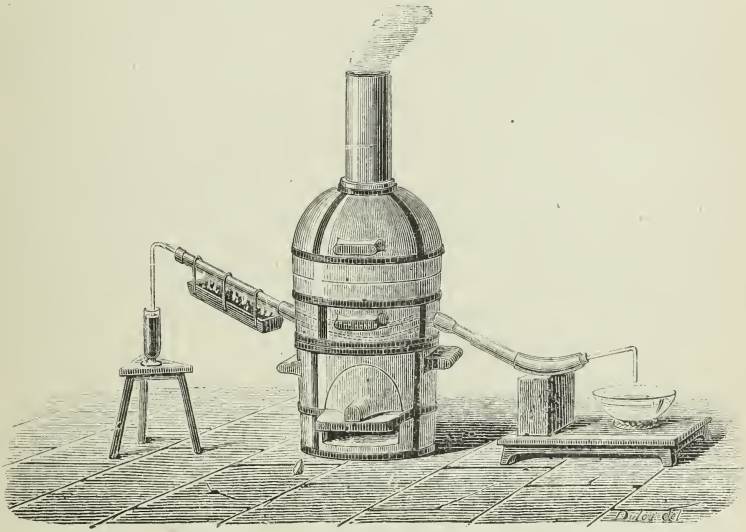


Fig. 135.

tenir que des quantités insignifiantes de métal; aussi ne connaît-on bien ces deux corps que depuis les recherches de Gay-Lussac et Thénard qui parvinrent, peu de temps après la découverte de Davy, à les préparer en décomposant l'hydrate de potasse ou de soude par le fer, à une température très-élevée. La figure 135 représente la disposition de leur

[1] L'idée de se servir du mercure comme conducteur électro-négatif, est due à Berzelius et à de Pontin (1808). L'emploi du mercure facilite singulièrement la réduction des oxydes et permet de protéger le métal contre l'oxydation, si rapide au contact de l'air. Aussi ces chimistes purent-ils obtenir de cette façon des amalgames avec la chaux, la baryte et la strontiane, que l'on n'avait pu réduire avant eux. Ces expériences furent étendues par Davy, et plus tard Seebeck et de Trommsdorff, ignorant le travail de Berzelius et de Pontin, employèrent également le mercure dans la réduction des oxydes alcalins.

appareil. Il se compose d'un canon de fusil recourbé; la partie engagée dans un fourneau à réverbère est entourée d'un lut réfractaire destiné à protéger le fer contre l'oxydation; l'une des extrémités du canon de fusil s'engage dans une allonge en cuivre à laquelle s'adapte un récipient muni d'un tube abducteur. L'autre extrémité du canon de fusil est entourée d'une grille qui permet de la chauffer au rouge; de plus, elle porte un autre tube abducteur plongeant dans le mercure. On remplit la partie du tube engagée dans le fourneau de tournure de fer bien décapée, la partie entourée de la grille de morceaux d'hydrate de potasse ou de soude fondus; et on met dans le récipient en cuivre de l'huile de naphte. On chauffe fortement le tube, en activant le tirage du fourneau avec un tuyau, puis on met du feu dans la grille destinée à chauffer la potasse; cet hydrate fond et coule sur le fer, forme de l'oxyde magnétique et met le métal et l'hydrogène en liberté :

$$3Fe + 2(KO,HO) = Fe^3O^4 + 2H + 2K.$$

Le potassium se condense dans l'huile de naphte, et l'hydrogène se dégage par le tube inférieur. Presque toujours le tube de fer se bouche dans la partie voisine de l'allonge, l'hydrogène mis en liberté se dégage alors à travers le mercure où l'on fait plonger le tube abducteur de l'autre extrémité de l'appareil.

750. **Théorie de la réaction.** — Dans ces expériences, le fer contenu dans la partie la plus chaude du tube, ne s'oxyde pas, la portion de ce métal qui retient de l'oxygène, est située vers la sortie du métal, et l'oxyde de fer ainsi formé (principalement du protoxyde) est entouré de potasse, et forme avec elle un magma consistant, tellement imperméable que l'eau ne l'attaque qu'avec difficulté. Cependant il est indispensable pour la réussite de l'opération de chauffer le tube bien au-dessus de la température des portions du tube où se fait l'oxydation du fer. Il importe également que le courant de vapeur de potasse soit aussi rapide que possible. Ces faits ont été expliqués d'une manière très-simple par M. H. Sainte-Claire Deville comme conséquence des lois de la dissociation.

La potasse hydratée traverse d'abord la partie du tube de fer remplie de copeaux de fer, où la température est le plus élevée. A cette haute température elle s'y décompose partiellement en potassium, oxygène et hydrogène, mais ces trois corps, arrivant dans les parties moins chaudes, se recombineraient intégralement si le fer ne s'emparait pas d'une portion de l'oxygène. Le potassium peut bien réduire cet oxyde de fer,

mais la réduction n'est pas complète, parce que l'action de ce potassium détermine à la surface de l'oxyde de fer la production d'une couche de potasse qui forme un vernis à sa surface. De là le mélange si intime de potasse et de protoxyde de fer, et la nécessité de faire marcher vite l'opération, afin de ne pas laisser à l'action réductrice le temps de se compléter.

751. **Propriétés physiques.** — Métal d'un blanc d'argent lorsqu'il est récemment fondu, brillant et plus mou que la cire. On peut donc le pétrir dans les doigts, mais cette expérience n'est pas sans danger, à cause de l'inflammabilité du métal; aussi ne faut-il la tenter que sous l'huile de naphte bien privée d'humidité. C'est après le mercure le plus fusible de tous les métaux; il fond à 62,5, d'après M. Bunsen, s'il est bien exempt de sodium. Gay-Lussac et Thénard ont admis pour ce point de fusion 55°, mais on sait que le mélange des deux métaux est beaucoup plus fusible que chacun d'eux, à ce point qu'un alliage à parties équivalentes reste liquide à la température ordinaire; il suffit donc d'une petite quantité de soude dans la potasse pour donner naissance à un métal plus fusible que le métal pur, et il faut remarquer que jusqu'à la découverte de l'analyse spectrale, il était impossible d'affirmer qu'une potasse était absolument exempte de soude.

Le potassium se volatilise au-dessous du rouge, en donnant une vapeur d'une belle couleur verte qui attaque le verre. Sa densité est 0,865 à 15 degrés.

On prépare actuellement le potassium en décomposant le carbonate de potasse par le charbon. Ce procédé sera décrit en détail à propos du sodium, plus facile à obtenir et à manier que le potassium et dont l'emploi est d'ailleurs plus économique, puisque 33 parties de sodium produisent le même effet que 39,25 de potassium dans toutes les réactions chimiques. Aussi emploie-t-on peu aujourd'hui le potassium.

752. **Propriétés chimiques.** — Le potassium ne s'altère pas dans l'oxygène ou dans l'air absolument sec, aux températures ordinaires; mais si l'air contient de l'acide carbonique et de l'humidité, l'oxydation se fait immédiatement. Le métal prend d'abord une teinte violette particulière, et se transforme peu à peu en hydrate de potasse et carbonate de potasse. Lorsqu'on chauffe le potassium, il prend feu et brûle vivement en donnant du peroxyde de potassium KO^5. Jusque dans ces derniers temps on a pu dire que le potassium était le corps le plus avide d'oxygène; il occupe aujourd'hui le second rang après le rubidium dans la série électropositive des corps. Aussi peut-il décomposer l'eau à

la température ordinaire, et la plupart des composés oxygénés à une température plus ou moins élevée (protoxyde et bioxyde d'azote). Il peut également brûler dans les gaz sulfhydrique et chlorhydrique, dans le phosphure d'hydrogène. On ne peut le conserver que sous l'huile de naphte ou de pétrole, matière qui n'est formée que de carbone et d'hydrogène.

Pour faire l'expérience de la décomposition de l'eau par le potassium, on projette un petit globule de métal dans de l'eau contenue dans le fond d'une cloche profonde. Dès que le potassium a le contact du liquide, on le voit se ramasser en un globule brillant entouré d'une flamme purpurine et se mouvoir rapidement à la surface de l'eau. Le volume du métal diminue rapidement, la flamme s'éteint tout à coup et à ce moment le globule restant éclate.

Voici l'explication de ces divers phénomènes : Le métal décompose l'eau, et, en s'unissant à son oxygène, il dégage assez de chaleur pour enflammer l'hydrogène; le potassium fond et se volatilise en partie. C'est cette vapeur qui, en brûlant à l'air, donne à la flamme de l'hydrogène la couleur purpurine qu'elle possède. — La potasse formée se dissout dans l'eau; mais, dès que le métal fondu a le contact du liquide, l'hydrogène qui se dégage déplace le globule et le fait mouvoir à la surface de l'eau. A la fin de l'expérience, c'est de la potasse incandescente qui tombe dans le liquide; aussi la masse subitement refroidie peut-elle se briser en fragments, de plus, la combinaison de cette potasse chaude avec l'eau détermine un dégagement de chaleur considérable, et par conséquent de la vapeur, dont une portion condensée par le liquide environnant fait entendre le bruit strident que l'on perçoit; une autre portion lance de tous côtés des gouttelettes de lessive caustique. C'est pour éviter de recevoir ces gouttelettes ou même quelque fragment de potasse projeté lors de la rupture du globule qu'on opère dans une cloche à bords élevés. Si la potasse touchait les yeux, elle y produirait les accidents les plus graves.

On démontre la production de la potasse dans cette circonstance, au moyen de la teinture rouge de tournesol, qu'on ramène au bleu avec l'eau de la cloche.

D'après Gay-Lussac et Thénard, le potassium chauffé dans l'hydrogène absorbe ce gaz au-dessous du rouge, en donnant naissance à une substance pulvérulente grise, spontanément inflammable dans le gaz oxygène et dans l'air. M. Jacquelain qui a employé cette propriété pour séparer de petites quantités d'hydrogène de l'azote, a constaté qu'une

trop grande élévation de température détruisait la combinaison qui se reforme quand la température s'abaisse. La composition de cet hydrure serait représentée par la formule K^3H^2.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU POTASSIUM

753. L'oxygène forme deux combinaisons bien connues avec le potassium, le protoxyde KO et le peroxyde KO^5. Il paraît, en outre, se former un sous-oxyde K^2O, lorsqu'on brûle le potassium dans une quantité insuffisante d'air pour obtenir le protoxyde KO, ou bien lorsqu'on fond au-dessous de 300°, du potassium avec de l'hydrate de potasse, on obtient ainsi une masse grise très-inflammable, que décompose l'eau sans inflammation, en donnant de l'hydrate de potasse (KO,HO) avec dégagement d'hydrogène. Chauffé dans le vide, sur du platine ou du fer, il se décompose en potasse qui reste, et potassium qui se volatilise. Sa composition est encore incertaine.

Protoxyde de potassium KO.

754. On peut l'obtenir à l'état anhydre, soit en brûlant du potassium dans une quantité convenable d'oxygène sec, soit en faisant fondre une partie de potassium avec 1,4 d'hydrate de potasse. Il se dégage de l'hydrogène et il se forme 2,5 de potasse anhydre, matière d'un blanc grisâtre qui entre en fusion au rouge et se volatilise à une température très-élevée. La masse fondue est dure, sa cassure est conchoïde. Si on l'unit à l'eau, équivalent à équivalent, l'hydrate qui en résulte subit la fusion ignée et devient incandescent.

Hydrate de protoxyde de potassium (Potasse) KO,HO.

755. Ce que l'on désigne sous le nom de potasse est l'hydrate de protoxyde. C'est un corps solide, blanc, extrêmement caustique; aussi est-il employé, sous le nom de pierre à cautères, pour ronger les chairs. La potasse fond au-dessous du rouge, en perdant une partie de son eau, si elle en renferme plus d'un équivalent; mais elle en conserve toujours un que la chaleur ne peut lui enlever.

L'hydrate de potasse solide se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, parce qu'il se combine à une nouvelle quantité d'eau pour former un hydrate que l'on peut obtenir en dissolvant la potasse monohydratée dans une petite quantité d'eau chaude et laissant refroidir; il se

dépose au bout de quelque temps des cristaux qui contiennent 5 équivalents d'eau pour un équivalent de potasse :

$$KO,5HO.$$

Ces cristaux se dissolvent à leur tour dans l'eau, mais avec production de froid; ils peuvent servir à préparer les dissolutions pures de potasse.

On comprend facilement, d'après ce qui vient d'être dit, que la potasse solide soit déliquescente. Un morceau de potasse exposé à l'air ne tarde pas, en effet, à se transformer en un liquide sirupeux; l'acide carbonique de l'air est absorbé en même temps que l'humidité et donne un carbonate déliquescent, mais celui-ci se transforme à la longue en bicarbonate peu soluble qui cristallise.

756. **Préparation.** — On la prépare en traitant par de la chaux le carbonate de potasse en dissolution. Il se produit du carbonate de chaux insoluble et de la potasse qui reste dans le liquide (650).

On dissout dans une bassine en fonte une partie de carbonate de potasse dans dix à douze fois son poids d'eau, on y ajoute une partie de chaux éteinte et l'on fait bouillir le mélange en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Cette précaution est nécessaire, car la potasse concentrée peut décomposer le carbonate de chaux, en reproduisant du carbonate de potasse et de la chaux caustique. On continue l'ébullition jusqu'au moment où, en filtrant une portion de la liqueur et y versant de l'eau de chaux, on n'obtient plus de précipité de carbonate de chaux. On retire alors la bassine du feu et on laisse reposer le liquide. Lorsqu'il est clair, on le décante dans une bassine de cuivre ou mieux d'argent, et on l'évapore rapidement. Lorsqu'il a pris une consistance huileuse, on le coule sur une plaque de cuivre. La matière solidifiée est concassée et renfermée dans des flacons fermés avec soin. Elle est connue sous le nom de *potasse à la chaux.*

La potasse à la chaux n'est généralement pas pure; elle contient d'abord les chlorures et les sulfates qui se trouvent dans le carbonate de potasse ordinaire, et en outre un peu de carbonate de potasse qui s'est formé pendant l'évaporation. Ces divers sels sont insolubles dans l'alcool; on pourra donc purifier la potasse en la mettant en contact avec ce liquide. Au bout de quelque temps on voit le liquide alcoolique se partager en deux couches. La couche inférieure contient les sels étrangers. On décante alors la couche supérieure et on la chauffe dans un alambic, pour recueillir l'alcool; quand le volume est réduit au tiers, on verse le résidu dans une capsule d'argent, où on l'évapore d'abord à

sec. On le fond ensuite en chauffant au rouge sombre, et on le coule sur une plaque d'argent. On obtient ainsi la potasse à l'alcool, beaucoup plus pure que la précédente, mais qui contient encore un peu de carbonate provenant de l'acide carbonique de l'air et de l'oxydation subie par l'alcool, pendant la dernière période de l'opération, sous l'influence de la potasse.

Si l'on veut seulement obtenir une dissolution de potasse pure, il est préférable d'employer du carbonate de potasse pur et de la chaux également pure; il suffit, après avoir décanté le liquide éclairci, de le conserver dans des vases bien fermés.

757. **Méthode de M. Wöhler.** — M. Wöhler conseille de chauffer dans un creuset de cuivre, au rouge naissant, une partie d'azotate de potasse pur et 3 parties de cuivre coupé en petits morceaux; on obtient ainsi un mélange de potasse anhydre et d'oxyde de cuivre, qu'on traite par l'eau. On laisse déposer la liqueur, plus ou moins concentrée, dans un vase fermé, et l'on décante rapidement le liquide clair, qui ne contient point trace de cuivre ni d'azotate. On le conserve dans des flacons bien bouchés.

758. **Usages.** — La potasse est souvent employée, dans les laboratoires, comme réactif chimique, pour précipiter les oxydes métalliques, etc. On emploie la potasse fondue en petits bâtons comme pierre à cautères. A cet effet, on coule la potasse fondue dans une petite lingotière en fer. Les dissolutions de potasse obtenues directement en traitant le carbonate par la chaux, sont employées pour la fabrication des savons mous.

Peroxyde de potassium KO^3.

759. Gay-Lussac et Thénard l'ont obtenu en brûlant du potassium dans un excès d'oxygène, sur un morceau de chlorure de potassium fondu, ou sur une plaque d'argent. On ne peut employer ni le verre ni le platine dans cette préparation; le verre est réduit et le platine s'oxyde. Le peroxyde de potassium est jaune; il fond au rouge et prend en refroidissant une texture écailleuse et cristalline.

Lorsqu'on le mélange à des corps combustibles et qu'on chauffe, il se produit ordinairement une explosion. Il absorbe l'hydrogène, le gaz sulfureux et le bioxyde d'azote à une température peu élevée, en donnant de l'hydrate, du sulfate et de l'azotate de potasse. Il se dégage en outre beaucoup d'eau dans le premier cas, mais ces réactions ne sont pas accompagnées de dégagement de lumière. Lorsqu'on met le suroxyde de

potassium au contact de l'eau, l'oxygène est chassé et il se forme de l'hydrate de potasse.

Il faut remarquer que le suroxyde se forme toujours lorsqu'on fond l'hydrate de potasse dans un creuset d'argent découvert, au contact d'une atmosphère oxydante; dans ces conditions, l'oxygène expulse une partie de l'eau. C'est pour cela que, très-souvent, l'hydrate fondu, mis au contact de l'eau, se dissout en donnant une effervescence due au dégagement de l'oxygène chassé à froid par l'action de l'eau.

PRINCIPAUX COMPOSÉS BINAIRES DU POTASSIUM.

Chlorure de Potassium KCl

760. **Propriétés.** — Le chlorure de potassium cristallise en cubes; il a la même saveur que le sel marin; il est plus soluble dans l'eau et produit un grand froid en s'y dissolvant. Ainsi en dissolvant 1 partie de chlorure de potassium en poudre dans 4 parties d'eau contenues dans un vase à parois minces et placé sur un corps mauvais conducteur, on peut produire un abaissement de température de 11°,4, si l'on a soin d'activer la dissolution en remuant le sel. Le sel marin dans les mêmes conditions ne produit qu'un abaissement de température de 1°,9.

Le chlorure de potassium est plus soluble à chaud qu'à froid; 100 parties d'eau à 0° en dissolvent 29,2 parties, et pour chaque degré de température, l'eau en dissout 0,2758 de plus. La solution saturée bout à 108° elle contient 59,4 parties de sel pour 100 parties d'eau.

Le chlorure de potassium décrépite quand on le chauffe; il fond au rouge brun et se volatilise sensiblement à cette température dans des vases ouverts.

Le chlorure de potassium se combine avec beaucoup de chlorures métalliques; on connaît aussi des combinaisons de ce corps avec le chlorure d'iode ($KCl + ICl^3$), l'acide sulfurique anhydre ($KCl + 2SO^3$)? et l'acide chromique ($KCl + 2CrO^3$).

761. **Préparations et usages.** — Pour l'obtenir exempt de chlorure de sodium on calcine le chlorate de potasse. Mais le chlorure de potassium du commerce provient du traitement des cendres de varechs de Normandie, qui contiennent 30 pour 100 de leur poids de chlorure, et des salins de betteraves. M. Balard en a retiré des eaux mères des marais salants à l'état de chlorure double de magnésium et de potassium

($KCl + 2MgCl + 12HO$), ou de *carnallite*, qu'on a trouvé depuis en abondance dans les gisements de sel gemme de Stassfurt.

Le chlorure de potassium s'obtient aussi comme produit secondaire dans plusieurs opérations chimiques. (Fabrication du savon dur, raffinage du salpêtre...)

Le chlorure de potassium raffiné est employé dans la fabrication du chlorate de potasse, dans la transformation de l'azotate de soude du Chili en azotate de potasse, dans la fabrication de l'alun. On en transforme aussi une certaine quantité en carbonate de potasse par le procédé de Leblanc (voir soude).

Le chlorure de potassium impur de Stassfurt, mais débarrassé de son chlorure de magnésium, est employé en grande quantité comme engrais dans l'agriculture.

Bromure de potassium KBr

762. Il a la forme du chlorure; il est beaucoup plus soluble que lui. Fusible au rouge, il est légèrement soluble dans l'alcool. On l'obtient en saturant du brome par de l'hydrate de potasse, ce qui donne une dissolution contenant du bromure et du bromate de potasse ($6KO + 6Br = KO,BrO^5 + 5KBr$); on évapore à siccité, et l'on calcine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène. Il ne reste plus que du bromure que l'on fait cristalliser par évaporation.

D'après Loewig, il existe un bi et un tribromure de potassium. On obtient ce dernier en dissolvant le bromure neutre dans son poids d'eau et en y ajoutant du brome en excès. Le mélange s'échauffe assez pour que le brome en excès puisse distiller sous l'influence de la chaleur dégagée par la combinaison.

On emploie le bromure de potassium en médecine.

Iodure de potassium KI

763. **Propriétés.**—L'iodure de potassium cristallise en cubes comme le chlorure et le bromure; comme eux il fond au rouge et se volatilise sensiblement à partir de cette température. Il se forme toujours un peu de potasse, sous l'action oxydante de l'air; il est déliquescent, beaucoup plus soluble que le chlorure et le bromure, et il produit un froid considérable en se dissolvant; lorsqu'on le dissout dans une quantité d'eau exactement convenable, il peut produire un abaissement de température de 24°.

100 parties d'eau à	12°,5	dissolvent	136	parties d'iodure.
—	16	—	141	—
—	18	—	143	—

La dissolution saturée bout à 120°; 100 parties d'eau tiennent alors en dissolution 221 parties d'iodure.

L'iodure de potassium est beaucoup moins soluble dans l'alcool; ainsi 1 partie d'iodure exige 5 à 6 parties d'alcool à 85° centigrades, à la température de 12°,5, et 30 ou 40 parties d'alcool absolu dans les mêmes circonstances.

764. **Usages.** — Très-employé en médecine, soit en dissolution dans l'eau, soit incorporé dans une pommade, surtout dans les engorgements glanduleux. Il sert en photographie.

765. **Préparation.** — En dissolvant l'iode dans de la potasse il se forme un mélange d'iodure et d'iodate qu'on calcine au rouge, après l'avoir desséché. Il est bon d'ajouter au mélange sec un dixième de son poids de noir de fumée qui facilite la décomposition de l'iodate et empêche la production d'une certaine quantité de potasse caustique provenant de l'action de l'oxygène de l'iodate, sur l'iodure de potassium. On reprend par l'alcool à 85°, qui dissout l'iodure seulement, et laisse à l'état insoluble tous les sels étrangers contenus dans la potasse employée, avec l'excès de charbon.

On peut aussi le préparer en mêlant de l'iode avec de l'eau et de la limaille de fer, de manière à former d'abord un iodure ferreux auquel on ajoute 1/3 de la quantité d'iode qu'il contient. On décompose cette solution par le carbonate de potasse, qui précipite le fer à l'état d'oxyde ferrosoferrique (Fe^3O^4), brun-noirâtre, en dégageant de l'acide carbonique; ce procédé est dans la pratique d'un emploi moins avantageux que le précédent.

766. **Impuretés contenues dans l'iodure de potassium du commerce.** — L'iodure de potassium du commerce contient souvent de l'iodate de potasse, poison assez violent pour rendre dangereux l'emploi de l'iodure qui en contient. On pourra reconnaître l'acide iodique par l'acide sulfureux (362). Pour le purifier on fond l'iodure impur avec un peu de limaille de fer et on reprend par l'eau.

L'iodure de potassium peut aussi contenir du chlorure de potassium, qu'on peut reconnaître au moyen d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent; l'iodure d'argent insoluble dans l'ammoniaque se précipite, le chlorure d'argent reste dissous. On le fait apparaître en saturant par l'acide azotique la liqueur ammoniacale filtrée.

Si l'iodure commercial renferme du bromure de potassium, on décomposera le sel par l'eau de chlore; l'iode se précipite le premier, et si l'on agite la liqueur qui surnage avec de l'éther, on dissout le brome.

Il est facile avec les papiers réactifs de constater si l'iodure contient un peu d'alcali ou de carbonate alcalin.

767. *Biiodure et triiodure de potassium.* — L'iodure de potassium en solution concentrée dissout facilement l'iode, et si l'on en ajoute une quantité égale à celle qui existe dans l'iodure employé, la liqueur peut être étendue d'eau autant qu'on le voudra sans qu'il y ait précipitation d'iode. Toutefois on n'a jamais obtenu de combinaison cristallisée de biiodure de potassium.

On peut facilement obtenir la dissolution de deux équivalents d'iode dans une liqueur formée en dissolvant un équivalent d'iodure dans son poids d'eau. On a ainsi un liquide rouge foncé quand on le regarde par transparence, et d'un bleu noirâtre avec un éclat presque métallique, quand on le regarde par réflexion. Par l'addition d'une quantité suffisante d'eau, on précipite la moitié de l'iode dissous, il reste seulement du biiodure.

768. *Arsénite d'iodure de potassium.* — $KI + 3AsO^3$. C'est un sel peu soluble que l'on obtient en faisant bouillir de l'iodure de potassium avec de l'acide arsénieux, ou en ajoutant de l'iode avec une solution concentrée d'arsénite neutre de potasse. Il se dépose par refroidissement.

Fluorures de potassium

769. On connaît un fluorure neutre de potassium KFl et un fluorhydrate de fluorure KFl,HFl. On obtient le premier en saturant incomplétement l'acide fluorhydrique par le carbonate de potasse. On évapore la liqueur décantée[1] jusqu'à siccité dans un vase de platine, et l'on calcine pour chasser l'excès d'acide.

Le fluorure de potassium est extrêmement soluble dans l'eau, mais beaucoup moins dans l'alcool ; on peut l'obtenir en cristaux hydratés ($KFl + 4HO$), en versant de l'alcool sur une solution concentrée de fluorure et abandonnant le mélange à lui-même ; l'alcool s'empare peu à peu de l'eau et laisse déposer le sel. Le sel anhydre ne peut s'obtenir que par l'évaporation à une température de 30 à 40° ; il cristallise en cubes difficiles à conserver, tant ils sont déliquescents. Leur combinaison avec l'eau dégage de la chaleur.

Le fluorhydrate de fluorure est aussi fort soluble dans l'eau, mais comme il l'est beaucoup moins dans l'acide fluorhydrique étendu, on le

[1] L'acide fluorhydrique ordinaire contient toujours un peu d'acide hydrofluosilicique qui donne un hydrofluosilicate insoluble.

prépare en traitant le fluorure neutre par l'acide fluorhydrique en excès dans un vase de platine ; on évapore et on laisse cristalliser par refroidissement. Il est clair qu'on pourrait l'obtenir plus directement en traitant le carbonate de potasse par un excès d'acide fluorhydrique. Sa forme est cubique comme celle du fluorure simple.

Il entre en fusion quand on le chauffe et se décompose, en donnant un dégagement d'acide fluorhydrique et un résidu de fluorure neutre. Cette réaction fournit le meilleur moyen de préparer l'acide fluorhydrique pur.

770. *Fluorure double de potassium et de silicium.* — $KFl + SiFl^2$. — On obtient ce sel quand on verse de l'acide hydrofluosilicique ($HFl + SiFl^2$) dans un sel de potasse. Il se précipite sans produire de trouble dans la liqueur, si elle est étendue, mais peu à peu le précipité se rassemble au fond du vase où il forme une couche demi-transparente, qui décompose irrégulièrement la lumière du soleil et produit la coloration vive de l'arc-en-ciel.

Recueilli sur un filtre, lavé et desséché, il constitue une poudre blanche, fine et douce au toucher. Très-peu soluble à froid, un peu plus soluble dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par un refroidissement lent en petits octaèdres réguliers ; d'après Stolba une partie de ce sel exige 833 parties d'eau froide pour se dissoudre et 104 parties d'eau bouillante.

Il fond au rouge naissant et se décompose en fluorure de silicium et fluorure de potassium, beaucoup moins fusible, et qui se solidifie à mesure que la décomposition s'avance ; toutefois, il faut une température très-élevée et longtemps soutenue pour la compléter.

Cyanure de potassium KCy

771. **Préparation.** — Le cyanure de potassium se prépare : 1° en saturant une dissolution de potasse par l'acide cyanhydrique étendu ; 2° en décomposant le ferrocyanure de potassium par la chaleur.

1° On décompose dans une cornue 2 parties de ferrocyanure pulvérisé avec 1 partie 1/2 d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, et on fait arriver le produit de la distillation dans une solution de 1 partie d'hydrate de potasse dans 3 à 4 parties d'alcool à 90° qu'on refroidit avec de la glace. Le cyanure de potassium se précipite peu à peu dans l'alcool qui devient pâteux. L'opération est terminée quand l'ébullition dans la cornue commence à produire des soubresauts. Tout l'acide cyan-

hydrique a alors distillé. On filtre le cyanure de potassium, on lave avec un peu d'alcool à 90° pour enlever l'excès de potasse, on le dessèche ensuite aussi rapidement que possible sur une plaque poreuse.

2° Le ferrocyanure de potassium FeK^2Cy^3 est un cyanure double de fer et de potassium; ce dernier résiste à la chaleur rouge, le premier est décomposé en azote qui se dégage et en carbure de fer et charbon. On fond du ferrocyanure dans un creuset de fer, et quand le sel est bien liquide on décante avec précaution sur une pierre bien lisse, le cyanure fondu; il reste un magma de carbure de fer qui retient du cyanure de potassium, qu'on peut retirer en traitant le magma par l'eau bouillante.

On s'assure que la décomposition est terminée, en constatant sur une petite quantité, que le sel fondu ne colore plus l'eau, comme le fait le ferrocyanure. La dissolution du magma doit être rapide, puisque le cyanure au contact prolongé du carbure reproduirait le ferrocyanure. Enfin, il ne faut pas opérer la décomposition du cyanure double à une température trop élevée, parce que le cyanure de potassium se décompose lui-même au rouge blanc, en donnant probablement un carbure de potassium et de l'azote. Lorsqu'on reprend alors la masse fondue par l'eau elle dégage de l'hydrogène.

Pour ne pas perdre de cyanogène les frères Rodgers avaient proposé de fondre 8 parties de cyanoferrure avec 3 parties de carbonate potassique, ce qui devrait donner du cyanure de potassium avec les produits de décomposition du carbonate de fer (682).

$$FeK^2Cy^3 + KO,CO^2 = 3(KCy) + (FeO,CO^2),$$

mais dans cette opération il se forme toujours une certaine quantité de cyanate de potasse mélangée au cyanure. En ajoutant du charbon on évite la production du cyanate.

772. **Propriétés et usages.** — Le cyanure de potassium cristallise en cubes ou en octaèdres réguliers, comme le chlorure du même métal, il répand une légère odeur d'acide cyanhydrique, qui se manifeste sous l'action combinée de l'eau et de l'acide carbonique de l'atmosphère. Il a une réaction fortement alcaline, il est déliquescent à l'air. Aussi ne peut-on le conserver solide que dans des flacons bien bouchés.

En dissolution, l'acide carbonique de l'air l'altère peu à peu en produisant, comme on l'a vu tout à l'heure, du carbonate de potasse et de l'acide cyanhydrique. Si l'on fait bouillir cette dissolution elle se trans-

forme lentement en ammoniaque qui se dégage et en formiate alcalin.

$$KC^2Az + 4HO = KO,C^2HO^3 + AzH^3$$

Le cyanure de potassium est très-fusible et décomposable au rouge blanc seulement.

L'alcool ne le dissout sensiblement que s'il marque moins de 78° à l'aréomètre de Gay-Lussac, il en dissout alors d'autant plus qu'il est plus étendu.

Le cyanure de potassium réduit avec la plus grande facilité par voie de fusion, la plupart des oxydes métalliques, aussi facilement que le flux noir; il a de plus l'avantage de ne pas carburer les métaux, car il se transforme seulement en cyanate.

Le cyanure de potassium forme, avec beaucoup de cyanures métalliques (d'argent et d'or, par exemple), des composés solubles, qu'on utilise dans la dorure et l'argenture par la pile; aussi, la dissolution de cyanure de potassium peut-elle, à raison de cette tendance, dissoudre le fer, le zinc, le cuivre, avec dégagement d'hydrogène, l'argent et l'or s'y dissolvent aussi en présence de l'oxygène de l'air. Il est sans action sur le platine.

On emploie le cyanure de potassium dans la photographie; il faut bien se rappeler quand on le manie avec les doigts, que c'est un des poisons les plus violents que l'on connaisse, et que, par son contact avec les moindres écorchures, il peut provoquer les plus graves accidents.

Sulfocyanure de Potassium $KCyS^2$.

773. On peut l'envisager comme du cyanate de potasse sulfuré (KS,C^2AzS). On le prépare en faisant fondre au rouge un mélange de 46 parties de cyanoferrure de potassium desséché, de 17 parties de carbonate de potasse bien sec et de 32 parties de soufre; on opère dans un creuset spacieux, parce que la masse se boursoufle beaucoup d'abord, par suite du dégagement d'acide carbonique, elle fond ensuite au rouge sombre sans dégager de gaz. On traite la masse refroidie par l'alcool bouillant, le sel pur cristallise par refroidissement.

Ce sel constitue de longs prismes incolores anhydres, déliquescents, d'une saveur analogue à celle du nitre. Il est employé comme réactif pour reconnaître les sels de sesquioxyde de fer; des traces de sesquioxyde de fer donnent avec le sulfocyanure une coloration rouge sang foncé. Si le fer est en solution nitrique, il faut que cette solution ne contienne pas

de vapeurs nitreuses, qui produisent aussi une coloration rouge avec le sulfocyanure.

Sulfures de potassium.

On connaît cinq combinaisons du soufre et du potassium, représentées par les formules

$$KS,\quad KS^2,\quad KS^3,\quad KS^4,\quad KS^5.$$

La première et la dernière sont les mieux connues.

774. **Monosulfure.** — Le monosulfure constitue une masse rouge brun cristalline, facilement fusible, déliquescente à l'air, qui se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur en donnant une liqueur peu colorée. On l'obtient en fondant au rouge 1 équivalent de sulfate de potasse et 4 équivalents de charbon, ou en réduisant le sulfate par l'hydrogène à une température élevée.

Si l'on chauffe un mélange intime de 9 parties de sulfate de potasse sec et de 5 parties de noir de fumée, on obtient une masse non fondue contenant du sulfure très-divisé, qui s'enflamme spontanément à l'air même sec, en lançant de tous côtés de brillantes étincelles. Pour préparer ce *pyrophore*, on introduit le mélange dans une cornue en grès munie d'un tube de verre recourbé à angle droit, et dont la branche verticale a plus de 76 centimètres, on fait plonger l'extrémité de ce tube dans le mercure et on chauffe la cornue au rouge-cerise clair. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et il se produit un mélange de sulfure de potassium et de charbon, avec un peu de potasse et de polysulfure de potassium. Quand le dégagement a cessé, on laisse refroidir, le mercure s'élève alors dans le tube, sans rentrer dans la cornue. Après le refroidissement, on ouvre la cornue et l'on projette doucement la matière dans l'air où elle s'enflamme.

775. **Pentasulfure.** — En fondant ensemble au rouge naissant parties égales de carbonate de potasse et de soufre, l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient une masse brune, cassante, qu'on nommait anciennement *foie de soufre*. Ce produit consiste en un mélange de sulfate de potasse et de pentasulfure de potassium :

$$4(KO,CO^2)+16S=KO,SO^3+3KS^5+4CO^2.$$

Ce produit a l'odeur et la saveur de l'hydrogène sulfuré, il se dissout dans l'eau en la colorant en jaune. Les acides en dégagent de l'hydrogène sulfuré, mais, en même temps, il se précipite du soufre sous forme de poussière blanche (lait de soufre). On a, en effet :

$$KS^3+HCl=KCl+HS+S^4.$$

On obtient encore le foie de soufre en fondant ensemble du soufre avec de la potasse au-dessous de 250°, ou en faisant bouillir le soufre avec une dissolution de cette base, mais dans ces circonstances il se produit de l'hyposulfite de potasse qu'une température plus élevée détruit.

Il est facile de retirer le pentasulfure de ses divers produits, en les traitant par l'alcool qui ne dissout pas le sulfate ou l'hyposulfite de potasse, mais il vaut mieux le préparer en chauffant le monosulfure avec du soufre en excès.

Le foie de soufre est employé pour faire des bains sulfureux dans le traitement des maladies de peau.

776. En faisant passer jusqu'à refus un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de potasse, ou en chauffant du monosulfure de potassium dans l'acide sulfhydrique, on obtient un sulfhydrate de sulfure KS,HS, très-soluble dans l'eau. On peut l'obtenir en grands cristaux incolores, déliquescents, d'une saveur franchement alcaline.

SELS DE POTASSE

Chlorate de potasse, KO,ClO^5.

Ce sel tire tous ses emplois de la facilité avec laquelle il cède l'oxygène qu'il contient ; il fut découvert par Berthollet, qui lui donna le nom de *muriate suroxygéné* de potasse, parce qu'il se décomposait en chlorure et oxygène par la chaleur. Gay-Lussac fit connaître plus tard sa véritable composition.

777. **Propriétés.** — Corps cristallisé en paillettes cristallines ou, s'il s'est déposé lentement de ses liqueurs, en lames rhomboïdales, qui atteignent parfois de 2 à 6 centimètres de largeur. Sa saveur est analogue à celle du salpêtre ; il est peu soluble dans l'eau froide, mais beaucoup plus dans l'eau chaude, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

TEMPÉRATURES.	CHLORATE DISSOUS DANS 100 PARTIES D'EAU.
0°,0.	3,33
15°,3.	5,60
15°,4.	6,03
24°,4.	8,44
35°,0.	12,05
49°,1.	18,96
74°,9.	35,40
104°,8.	60,24

Ce sel est anhydre ; il fond vers 400° et se décompose d'abord, comme nous l'avons vu, en oxygène, chlorure de potassium et perchlorate de potasse ; une température plus élevée décompose ce dernier sel en chlorure et oxygène (40).

Projeté sur des charbons ardents, il en active singulièrement la combustion ; en d'autres termes, il *fuse*, mais sans décrépitation. Mêlé en poudre fine, à poids égal, avec un corps très-combustible, comme le benjoin, il donne un mélange que l'on peut enflammer en versant dessus une goutte d'acide sulfurique concentré, parce que l'acide chlorique mis en liberté se décompose et enflamme le benjoin. Un mélange à poids égal de soufre et de chlorate pulvérisés, enveloppé dans un morceau de papier, détone violemment quand on le frappe sur une enclume avec un marteau. On ne doit faire l'expérience que sur quelques décigrammes de matière.

A l'époque de la Révolution, on essaya de substituer, dans la poudre, le chlorate de potasse à l'azotate de potasse devenu très-rare, il fallut y renoncer, parce que cette poudre était éminemment *brisante*. Les armes ne pouvaient y résister ; et sa préparation et sa conservation présentaient en outre des dangers qui ne furent pas toujours conjurés. On y renonça à la suite d'accidents terribles.

778. **Préparation**. On le prépare, dans les laboratoires, en faisant passer du chlore dans une dissolution concentrée de potasse. On fait arriver le gaz dans la potasse par un tube très-large, afin d'éviter les obstructions par suite du dépôt de chlorure. Il se forme d'abord de l'hypochlorite de potasse et du chlorure de potassium, et la majeure partie de ce sel se dépose en cristaux. Il est bon d'interrompre l'opération à ce moment et de décanter la liqueur après le dépôt des cristaux. On la soumet de nouveau à l'action du chlore jusqu'à refus, la liqueur s'échauffe, et l'hypochlorite, qui n'est stable qu'en présence d'un excès d'alcali et à une basse température, se transforme peu à peu en chlorate, celui-ci se dépose en écailles cristallines, mélangées à un peu de chlorure ; on le purifie en lavant d'abord avec de l'eau froide pour dissoudre le chlorure de potassium ; on dissout ensuite les cristaux dans l'eau bouillante ; en se refroidissant, la liqueur laisse déposer du chlorate de potasse à peu près pur.

On remarque ordinairement que la dissolution de potasse prend d'abord une teinte rouge due à la présence d'un peu d'hypermanganate de potasse, provenant du manganèse de la potasse ou de celui que le gaz peut entraîner ; cette coloration disparaît à mesure que l'hypochlorite se

détruit : elle peut donc servir à faire connaître quand l'opération est terminée.

On prépare industriellement le chlorate de potasse en saturant de chlore à chaud une bouillie d'hydrate de chaux contenant 300 parties de chaux pour 1500 parties d'eau et 154 parties de chlorure de potassium. Il se forme du chlorure de calcium et du chlorate de chaux très-solubles dans l'eau ; en filtrant la liqueur, elle donne par refroidissement du chlorate de potasse, parce qu'une double décomposition se produit entre le chlorate de chaux et le chlorure de potassium, par suite de l'insolubilité à froid du chlorate de potasse. On obtient environ 200 parties de ce sel qu'on purifie facilement. L'avantage de ce procédé est évident ; 6 équivalents de potasse sont remplacés par 6 équivalents de chaux sans valeur vénale, et la potasse est introduite à l'état de chlorure (ou même de sulfate) dont le prix est peu élevé.

779. **Applications.** — On l'emploie dans la fabrication des allumettes chimiques, dans la préparation des capsules fulminantes pour les canons en bronze, dans l'avivage des couleurs d'impression, et dans la préparation des autres chlorates (baryte, strontiane) qu'on emploie pour les feux d'artifices. On connaît ses usages dans les laboratoires.

Hypochlorite de potasse ou eau de Javelle.

780. On obtient la dissolution d'hypochlorite en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution étendue et froide de carbonate de potasse.

$$2(KO,CO^2) + 2Cl = 2CO^2 + KCl + KO,ClO.$$

L'acide carbonique se dégage, et il reste dans la liqueur un mélange de chlorure et d'hypochlorite. On l'emploie comme décolorant, mais ses usages sont plus limités que ceux du chlorure de chaux.

SULFATES DE POTASSE

Il existe plusieurs combinaisons de l'acide sulfurique et de la potasse, les plus importantes sont le sulfate neutre et le bisulfate $KO,HO,2SO^3$.

Sulfate neutre de potasse, KO,SO^3

781. **Propriétés.** — Sel ordinairement anhydre, cristallisé en prismes à 6 pans, terminés par des pyramides hexagonales. Ces cristaux sont durs,

ils décrépitent quand on les chauffe. Fusibles à une température élevée, en donnant une masse qui se brise par refroidissement.

D'après Gay-Lussac.

100 parties d'eau à	0°,0	dissolvent	8,3	parties de sulfate	de potasse.
—	11°,7	—	16,5	—	—
—	49°,0	—	16,9	—	—
	101,5	—	26,3	—	—

La solubilité croît d'une manière sensiblement proportionnelle avec la température, soit de 0,174 par chaque degré d'élévation de température. Il est insoluble dans l'alcool.

Le sulfate de potasse fondu avec plusieurs sels de soude, et dissous ensuite dans l'eau bouillante, laisse déposer par refroidissement des cristaux qui dégagent au moment où ils se forment une lueur jaunâtre. Ces cristaux contiennent toujours une petite quantité de sulfate de soude et si on les fait redissoudre, ils laissent déposer, sans dégagement de lumière, du sulfate de potasse pur.

Pelouze a constaté que des dissolutions de sulfite et d'hyposulfite de potasse, exposées à l'air, laissaient déposer des cristaux de sulfate de potasse avec 1 équivalent d'eau. On ne les a obtenus que dans cette circonstance.

782. **Extraction et usages.** — Les sels de varechs fournissent de grandes quantités de sulfate de potasse. On en retire aussi des salins de betteraves et des gisements de sel de Stassfurt. On l'emploie ainsi que le chlorure de potassium dans la fabrication de l'alun et de l'azotate de potasse.

Bisulfate de potasse, KO,HO,SO^3.

783. **Préparation et propriétés.** — Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à chauffer dans un creuset de platine, 2 parties de sulfate neutre de potasse pulvérisé avec 1 partie d'acide sulfurique anhydre. La masse fond, il se dégage des vapeurs d'acide qui disparaissent au rouge naissant. On a alors un liquide ayant la consistance de l'huile qui est le sulfate $KO,HO,2SO^3$. L'acide hydraté n'est chassé que par une forte calcination. Le bisulfate est soluble dans deux parties d'eau froide et dans moins d'une partie d'eau chaude. Cette solution, si elle est bien concentrée, donne par refroidissement un sel anhydre $KO,2SO^3$, en aiguilles qui ont la même forme que le soufre prismatique. On obtient encore ce sulfate anhydre en ajoutant à la solution du sulfate neutre, deux équivalents d'acide sulfurique monohydraté et évaporant, la liqueur laisse encore déposer par

refroidissement des cristaux aciculaires anhydres. Mais lorsqu'on laisse ces cristaux pendant quelques jours, au contact de leur eau mère, ils se transforment en rhomboèdres hydratés ($KO,HO,2SO^3$).

Le bisulfate anhydre fond à 210°, le sel hydraté à 197°.

On se sert du bisulfate dans l'analyse minérale, pour attaquer les matières qui contiennent du rhodium, du tantale, etc.

On connaît d'autres combinaisons du sulfate neutre avec l'acide sulfurique ; ainsi Philipps et Jacquelain ont obtenu le composé $2KO,HO,3SO^3$ et Mitscherlich le composé $4KO,HO,5SO^3$; l'eau décompose ces sels en bisulfate et sulfate neutre. Il est probable qu'il existe encore d'autres combinaisons de ce genre.

Les acides minéraux en agissant sur le sulfate de potasse le transforment en bisulfate. C'est le cas de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique. Toutefois, lorsqu'on dissout du sulfate de potasse dans l'acide nitrique concentré et chaud, il cristallise d'abord du bisulfate anhydre, du nitrate de potasse et enfin il se dépose des prismes obliques d'un sel ayant pour formule KO,SO^3,AzO^5,HO. Ce sel fond à 150° et se décompose par la chaleur ; l'eau et l'alcool séparent le sulfate de l'acide azotique (Jacquelain).

L'acide phosphorique en excès donne avec le sulfate de potasse des prismes hexagonaux qui ont pour formule $KO,SO^3 + PhO^5,3HO$, sel fusible à 240°, et décomposable par l'eau et l'alcool.

Sulfites de potasse

Il existe deux sulfites de potasse cristallisables $KO,SO^2 + 2HO$ et $KO,HO,2SO^2$ que l'on peut obtenir par l'action de l'acide sulfureux sur la dissolution de potasse ou de carbonate de potasse. Ces sels n'ont pas d'applications.

784. **Nitrosulfites.** — Le sulfite de potasse à une basse température (de 10° à 20°), absorbe facilement le bioxyde d'azote, surtout en présence d'un grand excès de potasse. La liqueur laisse déposer des cristaux semblables à ceux de l'azotate de potasse, qui ont pour formule KO,SO^2,AzO^2.

Ce sel se dédouble sous l'influence de la chaleur, de la mousse de platine, du charbon en poudre, etc., en sulfate de potasse et protoxyde d'azote qui se dégage avec effervescence.

$$KO,SO^2,AzO^2 = KO,SO^3 + AzO.$$

Il existe aussi un nitrosulfite d'ammoniaque qui est aussi très-bien cristallisé.

Azotate de potasse KO,AzO^5

785. **Propriétés.**— On le connaît dans l'industrie sous le nom de *nitre*, de *salpêtre*. Il cristallise aussi ordinairement en prismes réguliers à 6 pans, ordinairement striés et creux, mais dans quelques circonstances[1] particulières on peut l'obtenir en rhomboèdres bien isolés, qui se transforment facilement en prismes. Il fond au rouge et se décompose à une température plus élevée en dégageant de l'oxygène ; il se transforme alors en azotite, que l'on peut séparer de l'azotate non décomposé par l'alcool concentré qui dissout seulement l'azotite. Il active au rouge la combustion du charbon, du soufre, du phosphore, du fer, du zinc et de beaucoup d'autres métaux ; il agit dans la plupart des cas par son oxygène et par son alcali.

Sa solubilité croît rapidement avec la température, comme le montre le tableau suivant :

TEMPÉRATURES.	QUANTITÉS DE SEL DISSOUTES DANS 100 PARTIES D'EAU.
0°,0	10,32
18°,0	29,00
24°,9	33,40
45°,5	76,60
50°,7	97,00
79°,3	167,30
97°,7	236,40

Au-dessus de cette température, l'eau le dissout en toutes proportions.

786. **État naturel.** — Le salpêtre est abondant dans la nature. On le trouve effleuri à la surface du sol de certains pays, pendant la saison sèche, principalement au Bengale, en Égypte, à Ceylan, et dans les parties chaudes de l'Amérique. Les murs de nos cours, de nos caves, se recouvrent aussi de salpêtre ; il existe également en proportion notable dans les plâtras provenant des démolitions des parties inférieures, plus humides, des vieux bâtiments. Enfin on le produit artificiellement dans plusieurs contrées du nord de l'Europe. On mélange des terres meubles, contenant de la potasse et de la chaux, avec des matières organiques en

[1] Des gouttelettes isolées, qui éprouvent le phénomène de la sursaturation se changent subitement en un seul rhomboèdre, les solutions alcooliques donnent aussi quelquefois uniquement des cristaux rhomboédriques. Lorsque ces cristaux ont le contact de cristaux prismatiques se développant dans la même liqueur, ils sont détruits et transformés en prismes.

voie de décomposition, ordinairement du fumier. On construit avec ce mélange, qui doit être perméable à l'air, des murs étroits soumis à l'action des vents et garantis de l'eau du ciel par un toit; on les humecte avec de l'urine, afin de remplacer l'eau que l'évaporation incessante enlève. Au bout de plusieurs années, les azotates formés viennent s'effleurir sur la face du mur la plus exposée à l'action desséchante du vent; on enlève ces portions de mur, et on les lessive pour en retirer le nitre.

787. **Théorie de la nitrification.** — Les chimistes admettent que sous l'influence de l'oxygène de l'air et des corps poreux le carbonate d'ammoniaque peut se transformer en acide azotique qui se combine avec les bases terreuses en présence desquelles s'effectue le phénomène. Les expériences de M. Kuhlmann, sur la transformation de l'ammoniaque en acide azotique (155) par l'oxygène en présence de la mousse de platine, ne laissent aucun doute sur la possibilité d'une telle transformation. On peut même admettre, d'après des expériences de M. Clocz et celles de M. P. Thenard, que l'oxydation directe des matières azotées puisse produire ce phénomène.

La production du nitre dans les nitrières artificielles et dans les écuries ou les caves de nos habitations, peut évidemment s'expliquer de cette manière. Mais il est peu probable que l'oxydation de l'ammoniaque ou de l'azote des matières organiques soit la véritable cause de la nitrification active opérée dans les pays chauds, car ces matières sont rares dans beaucoup de nitrières artificielles. Il faut plutôt penser que l'évaporation très-active dans les climats chauds y est une des principales causes de la production du nitre. On sait que ce phénomène est accompagné de la production d'azotite d'ammoniaque (159). Ce sel, décomposé par les calcaires et le carbonate de potasse, qu'on trouve constamment dans les matières où se forme le salpêtre, serait d'abord transformé en azotites de chaux et de potasse, que l'action oxydante de l'air changerait ensuite en azotates.

Il n'est pas douteux que les autres modes de production de l'acide azotique indiqués dans l'histoire de cet acide (150) ne puissent intervenir dans l'explication du phénomène de la nitrification, mais il n'est pas aussi facile d'attribuer à chacune de ces causes sa véritable part d'action.

788. **Extraction du salpêtre.** — Le lavage des matières salpêtrées, tirées des nitrières artificielles ou naturelles, donne une dissolution d'azotate de potasse, de chaux et de magnésie, qui sert à la préparation du

salpêtre. En France, on a abandonné depuis longtemps les nitrières artificielles; on exploite encore les plâtras salpêtrés, mais la majeure partie de l'azotate de potasse provient de la purification du salpêtre brut de l'Inde, ou du traitement de l'azotate de soude par le chlorure de potassium.

Nous ne parlerons ici que de la préparation du salpêtre brut tiré des plâtras ou du sol des pays chauds ou du raffinage des salpêtres de provenance quelconque.

789. **Salpêtre de l'Inde.**—On enlève le sol où le salpêtre est effleuri sur une épaisseur de quelques centimètres, et on le lessive. La dissolution des azotates est introduite dans de grands bassins où elle est soumise à l'évaporation spontanée. Il se dépose de gros cristaux d'azotate de potasse au milieu d'une eau mère contenant beaucoup d'azotates de chaux et de magnésie. On fait couler l'eau mère pour retirer les cristaux des bassins. Les eaux mères sont perdues, mais on pourrait les traiter avec avantage par les sels alcalins pour en extraire de l'azotate de potasse, comme on va le voir tout à l'heure.

790. **Traitement des plâtras.** — On place dans un cuvier 1 mètre cube environ de plâtras concassés et l'on y ajoute assez d'eau pour qu'elle les baigne complétement. Après douze heures de contact, on soutire l'eau et on la remplace par de nouvelle, et ainsi de suite jusqu'au moment où l'eau n'enlève plus sensiblement de matière soluble aux plâtras. Ces diverses eaux de lavage passent dans l'ordre où on les a obtenues dans d'autres cuviers contenant des plâtras à laver, et se concentrent ainsi en enlevant les matières solubles. Il devient possible de les évaporer économiquement [1].

La lessive ainsi obtenue contient de l'azotate de potasse, de chaux, de magnésie, et des chlorures de ces bases et de sodium. En la filtrant à travers une couche de cendres de bois, qui contient du carbonate et du sulfate de potasse, on peut précipiter la magnésie et la chaux, et obtenir une dissolution ne contenant plus que de l'azotate de potasse et des chlorures de sodium et de potassium dont on peut facilement séparer l'azotate.

Aujourd'hui on trouve plus économique, à raison du prix relative-

[1] Le lavage que nous venons de décrire est connu sous le nom de *lavage méthodique;* il permet d'extraire, avec une quantité d'eau relativement petite, les matières solubles disséminées dans une grande quantité de matières étrangères; aussi est-il employé dans beaucoup d'opérations industrielles, et notamment dans la préparation de la soude raffinée ou en cristaux.

ment élevé du carbonate de potasse ou de la cendre qui le fournit, de traiter d'abord les lessives par la chaux, pour précipiter la magnésie ; la dissolution ne contient plus alors que des sels de chaux et de potasse ; on précipite les premiers avec du sulfate de potasse ou même du sulfate de soude, mais dans ce dernier cas, il faudra ajouter du chlorure de potassium pour transformer, par l'évaporation à chaud, l'azotate de soude formé en azotate de potasse.

En évaporant la liqueur qui résulte du traitement du nitre brut par la cendre ou par la chaux et les sulfates, on obtient d'abord un dépôt de matières boueuses que l'ébullition, en agitant le liquide, amène vers le milieu de la chaudière, où l'on suspend un petit chaudron qui les reçoit. On enlève de temps en temps ce chaudron pour retirer les matières qui s'y sont accumulées. Les chlorures se déposent pendant l'évaporation, et l'azotate, très-soluble à chaud, reste dans la liqueur ; quand on juge qu'elle est suffisamment concentrée, on fait couler la liqueur décantée dans des cristallisoirs, où elle laisse déposer par refroidissement la majeure partie de l'azotate de potasse.

791. **Raffinage.** — L'azotate de potasse ainsi obtenu contient encore des chlorures, il en est de même de celui qu'on obtient par le nitrate de soude. Ces chlorures, en lui donnant de la déliquescence dans un air humide, le rendraient impropre à la fabrication de la poudre qui est son principal usage. On le raffine en le faisant cristalliser une seconde fois, et en prenant la précaution d'agiter constamment la liqueur où s'effectue la cristallisation, afin d'empêcher la production de gros cristaux qui emprisonnent toujours de l'eau mère dans leur intérieur. On met ensuite égoutter ces cristaux dans des espèces d'entonnoirs renversés ; l'eau mère s'écoule par une ouverture inférieure, et on la chasse complétement, en versant dessus une dissolution saturée à froid d'azotate de potasse pur, qui *déplace* peu à peu le chlorure ; quand la dissolution qui s'écoule ne contient plus de chlorures, on cesse de laver. Il ne reste plus qu'à faire recristalliser le nitre pour lui donner une forme commerciale.

Le salpêtre raffiné, employé dans la fabrication de la poudre, ne doit pas contenir plus de 1/3000 de chlorures ; celui qu'on raffine dans la manufacture de l'État, à Paris, n'en contient que 1/10000 au plus.

792. **Essai des salpêtres.** — Les salpêtres bruts ont une valeur variable avec leur richesse en azotate, il est donc nécessaire de les essayer par un procédé rapide. On fait ordinairement cet essai en traitant un poids connu de salpêtre par une dissolution saturée d'azotate de po-

tasse pur, qui dissout seulement les sels étrangers. Toutefois, cet essai conduit à des résultats peu exacts ; si le salpêtre brut contient du chlorure de sodium, celui-ci, en se dissolvant, favorise la dissolution du salpêtre ; si, au contraire, le nitre contient du chlorure de potassium, une portion du salpêtre de la dissolution se dépose, parce que l'eau chargée de chlorure de potassium dissout moins d'azotate de potasse que l'eau pure. Les exemples suivants montrent jusqu'où peut aller l'erreur d'un tel procédé quand on l'emploie pour des sels très-impurs.

Un mélange de 70 pour 100 de nitre pur et 30 pour 100 de chlorure de potassium essayé à la manière ordinaire, par une dissolution concentrée d'azotate de potasse pur, ne donne qu'une perte de 17,8 pour 100 ; il s'est donc déposé 12,2 pour 100 de nitre de la dissolution d'essai par suite de la dissolution du chlorure de potassium.

Un mélange de 70 de nitre et 30 de sel marin accuse au contraire une perte de 36,85, parce que la dissolution du sel marin a déterminé la dissolution de 6,85 de nitre dans une dissolution qui en était précédemment saturée.

Il vaut mieux employer le procédé suivant, qui a été indiqué par M. Persoz ; il consiste à fondre un mélange de nitre desséché et de bichromate de potasse. L'acide chromique en excès chasse l'acide azotique, mais il est sans action sur les chlorures et les sulfates. La perte de poids du mélange donne donc la quantité d'acide azotique contenue dans le sel. Toutefois, si le nitre contient de l'azotate de soude, ce procédé présente un grave inconvénient, puisqu'il fait compter l'acide azotique de cet azotate comme étant à l'état d'azotate de potasse.

Carbonates de potasse

793. **Potasses. — Extraction et origine.** — On désigne dans le commerce, sous le nom de potasse, du carbonate de potasse, plus ou moins pur, que l'on obtient par l'incinération des plantes terrestres. Les carbonates alcalins n'y préexistent pas, la potasse y est combinée à des acides organiques qui se détruisent quand on brûle les végétaux, en se transformant en acide carbonique.

La préparation des potasses est très-simple. On entasse dans une grande fosse les arbres et les plantes que l'on veut incinérer, on met le feu et on laisse le tout brûler. La cendre est lessivée, c'est-à-dire lavée avec de l'eau, qui dissout les sels solubles et laisse à l'état insoluble la silice, les oxydes de fer et les matières terreuses. Cette lessive, évaporée à siccité, donne le *salin*, qu'on doit ensuite chauffer au rouge dans un

four à réverbère, afin de détruire toutes les matières organiques qu'il pourrait encore renfermer. Le produit ainsi obtenu est la potasse brute, qui porte le nom de *potasse d'Amérique, de Danzick, de Russie*, suivant sa provenance.

On raffine ces potasses en les dissolvant dans l'eau et en concentrant la dissolution ; comme le carbonate de potasse est très-soluble, il reste dans la liqueur, tandis que les sels étrangers, sulfate de potasse, chlorure de potassium, etc., cristallisent les premiers. En décantant la liqueur et évaporant à siccité, on obtient un produit beaucoup moins impur que le *salin*, mais qui contient toujours du carbonate de soude.

794. **Préparation du carbonate de potasse pur.** — On obtient un carbonate plus pur en calcinant dans un creuset de fer du bitartrate de potasse pur (crème de tartre purifiée) ; il reste un mélange de carbonate de potasse et de charbon divisé que l'on connaît dans les laboratoires, sous le nom de *flux noir*, et dont on retire le carbonate par des lavages. Le plus souvent on emploie le procédé suivant, qui est plus économique. On pulvérise ensemble, dans un mortier de fer, 2 parties d'azotate de potasse et 1 partie de bitartrate de potasse, on projette le mélange dans une bassine de fonte rouge, où il prend feu. L'oxygène de l'acide azotique réagit sur l'acide tartrique, matière composée de charbon, d'hydrogène et d'oxygène ; il se dégage alors de l'azote, de l'eau et de l'acide carbonique, et il se forme en même temps du carbonate de potasse :

$$KO,HO,C^8H^4O^{10} + 2(KO,AzO^5) = 3(KO,CO^2) + 5CO^2 + 5HO + 2Az.$$

La matière fondue que l'on obtient ainsi (*flux blanc*) est du carbonate de potasse à peu près pur ; toutefois, elle contient de l'azotite de potasse, si le salpêtre est en excès, et du cyanure de potassium, quand le tartrate domine, parce qu'alors il reste une certaine quantité de charbon sur lequel l'azote peut réagir en présence du carbonate de potasse pour former du cyanure.

Il n'est pas difficile, toutefois, de purifier le carbonate de potasse en transformant d'abord ce sel en bicarbonate cristallisé, que l'on calcine légèrement ensuite pour chasser l'excès d'acide carbonique.

Le carbonate de potasse peut, en effet, en s'unissant à l'acide carbonique, donner naissance à un sesquicarbonate et à un bicarbonate bien moins solubles que le carbonate neutre. Le bicarbonate, $KO,HO,2CO^2$, donne des cristaux transparents, inaltérables à l'air, solubles dans 4 parties d'eau environ. On peut l'obtenir en faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique dans une dissolution froide et con-

centrée de carbonate neutre; les cristaux se déposent peu à peu, à l'ébullition, ils se transforment dans l'eau en sesquicarbonate; la dessiccation les transforme en carbonate neutre, à une température peu élevée.

ESSAIS ALCALIMÉTRIQUES

795. La valeur vénale d'une potasse ou d'une soude du commerce dépend de la quantité d'alcali qui y est contenue, soit à l'état libre, soit à l'état de carbonate; Gay-Lussac a imaginé, pour effectuer ce dosage, très-fréquent en industrie, une méthode très-simple, que nous allons décrire. On sait que la potasse libre ou carbonatée exerce sur la teinture de tournesol une réaction alcaline; si donc on verse peu à peu de l'acide sulfurique dans une dissolution de potasse commerciale, on saturera l'alcali, et, quand l'acide sera en excès, la teinture prendra la couleur rouge que lui donnent les acides énergiques. Ordinairement, l'alcali étant carbonaté, l'acide carbonique est d'abord chassé et donne à la teinture bleue de tournesol la couleur du rouge vineux; mais ce n'est qu'au moment où l'acide sulfurique est en excès, que la teinture de tournesol prend la couleur pelure d'oignon qui caractérise les acides énergiques. C'est à ce signe qu'on reconnaît que la saturation de l'alcali est complète. On déduit facilement du volume de liqueur acide employé le *titre pondéral* d'une potasse, c'est-à-dire le *nombre de centièmes de potasse pure* qu'elle contient, en opérant de la manière suivante :

On prend dans une burette de 50 centimètres cubes (*fig.* 136) graduée en 100 parties, une dissolution contenant $4^g,9$ d'acide sulfurique, SO^3,HO, pouvant saturer, par conséquent, $4^g,7$ de potasse réelle, KO, et on la verse goutte à goutte dans une dissolution contenant $4^g,7$ de potasse du commerce, à laquelle on ajoute quelques gouttes de teinture bleue de tournesol. Quand la teinte devient rouge vif, on cesse de verser, et l'on note le nombre de divisions employées. Le nombre 60, par exemple, ainsi obtenu, indique que la potasse contient 60 pour 100 d'alcali pur.

Fig. 136.

Pour obtenir la liqueur acide employée dans ces essais, on se sert d'un vase de 1 litre de capacité jusqu'au trait de repère marqué sur le col (*fig.* 137); on le remplit à moitié d'eau, puis on y ajoute, en agitant, 98 grammes d'acide concentré (SO^3,HO). Quand le mélange est refroidi, on achève de remplir le vase jusqu'au trait de repère. Il est clair que 50 centimètres cubes de cette liqueur contiennent $4^g,9$ d'acide sulfurique (SO^3,HO).

La liqueur alcaline se prépare en dissolvant 47 grammes de potasse du commerce dans 1/2 litre d'eau ; pour cela, on met la potasse dans un mortier, on la broie avec un peu d'eau, pour faciliter la dissolution, et on fait tomber la matière dissoute dans une éprouvette (*fig.* 138), qu'on remplit avec les eaux de lavage du mortier, jusqu'à un trait de repère correspondant à une capacité de 1/2 litre. On laisse déposer la liqueur, on filtre s'il est nécessaire, et l'on en prend 50 centimètres cubes avec une pipette (*fig.* 139). Il suffit, pour cela, de plonger l'extrémité de la pipette dans le liquide alcalin et d'aspirer avec la bouche jusqu'à ce que le liquide soit monté au-dessus d'un trait de repère marqué en *c*, qui correspond au volume de 50 centimètres cubes; on ferme alors la pipette avec le doigt et, en le soulevant plus ou moins, on fait écouler l'excédant de liquide. On vide ensuite le contenu de la pipette dans un vase à précipité (*fig.* 140), où l'on fait l'essai.

Fig. 137.

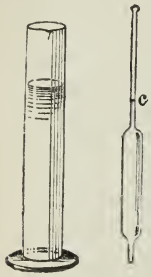


Fig. 138. Fig. 139.

715. On doit considérer le titre obtenu dans un premier essai, 60 par exemple, comme approximatif, et on en recommence un second sans ajouter de teinture de tournesol au liquide alcalin ; on y verse rapidement environ 59 divisions d'acide, puis on le verse goutte à goutte avec la burette (4 gouttes correspondent à une division de la burette), et l'on essaye le liquide, en en prenant au bout d'une baguette avec laquelle on humecte un papier de tournesol à peine bleu. On y produit ainsi un trait rougeâtre, qui disparaît, surtout si l'on chauffe légèrement, quand la coloration est causée par l'acide carbonique, mais qui persiste dès qu'il y a un excès d'acide sulfurique. On arrive facilement, en prenant ces précautions, à doser à 1/2 centième près.

Fig. 140.

Les essais de soude se font exactement de la même manière ; il faut seulement remplacer le poids équivalent de la potasse 47 par 31, qui est celui de la soude.

SILICATES DE POTASSE

Lorsqu'on fond de la silice dans un creuset de platine avec du carbonate de potasse même en excès, on constate qu'un équivalent d'acide si-

licique (SiO^2) chasse seulement deux équivalents d'acide carbonique et donne par conséquent un silicate dans lequel le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est égal à l'unité. Ce silicate, qui contient environ le 1/4 de son poids de silice, est très-soluble dans l'eau et sa dissolution constitue la liqueur des cailloux. Ce n'est pas la seule combinaison soluble que la silice puisse former avec la potasse; les silicates dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base ne dépasse pas trois ($2KO,3SiO^2$), sont très-solubles dans l'eau froide et l'eau bouillante peut dissoudre jusqu'au quadrisilicate $KO,4SiO^2$.

796. **Verre soluble.** — Ce quadrisilicate contient un peu moins de 72 pour 100 de silice. Il se rapproche par sa composition du produit que Fuchs a désigné sous le nom de verre soluble et qu'il a obtenu en fondant 10 parties de carbonate potassique avec 15 parties de quartz pulvérisé et une partie de charbon dans un creuset d'argile réfractaire.

Ce mélange chauffé à une température élevée durant 6 heures, donne un verre bulleux, coloré en gris par le charbon excédant, qui se fendille à l'air humide en s'hydratant.

L'eau bouillante le dissout lentement, et lorsqu'on évapore sa dissolution elle devient visqueuse et peut être étirée en fils comme du verre fondu. Si on la dessèche complétement, on obtient une masse vitreuse, incolore, brillante comme le verre et que l'acide carbonique de l'air n'altère pas.

Fuchs a trouvé que ce silicate sec contenait 62 parties d'acide silicique pour 26 de potasse et 12 d'eau. Le produit anhydre contiendrait donc 70 pour 100 de silice pour 30 de potasse.

797. **Applications du verre soluble.** — Ce chimiste s'est servi de la dissolution de verre soluble pour recouvrir le bois et les tentures que l'on veut rendre sinon incombustibles, du moins incapables de propager l'incendie. Une matière combustible, recouverte de cette substance, portée à une température élevée, peut bien être carbonisée; mais comme sa surface se recouvre en même temps d'un enduit vitreux, elle perd évidemment la faculté de brûler (848).

La pierre calcaire tendre, bien lavée et arrosée d'une dissolution de verre soluble, se recouvre peu à peu d'une croûte très-dure de silicate de chaux, il se forme en même temps du carbonate de potasse que l'eau dissout facilement. Cet enduit rend la pierre beaucoup moins altérable sous l'influence des agents atmosphériques. Les statues du Louvre et beaucoup d'ornements restaurés de Notre-Dame de Paris ont été *silicatisés* de cette manière, afin d'éviter l'altération rapide et profonde que l'on

observe dans la plupart des monuments gothiques édifiés avec des pierres tendres.

M. Kuhlmann à qui l'on doit cette importante application, a proposé également d'employer le verre soluble, mélangé à de la gélatine et à des matières colorantes pour obtenir économiquement une peinture sur pierre, sur bois et sur les métaux, d'une grande solidité.

Le verre ordinaire et beaucoup de silicates naturels sont des silicates doubles de potasse et d'autres bases.

POUDRE

Les mélanges de salpêtre et de matières combustibles, telles que le soufre et le charbon, déflagrent quand on les porte à une température convenable. Le soufre et le charbon sont brûlés par l'oxygène du salpêtre, il en résulte un dégagement notable de chaleur, en même temps qu'il se produit un volume considérable de gaz. Si la réaction se produit dans un espace limité, les gaz fortement échauffés exerceront contre les parois de cet espace des pressions considérables qu'on peut utiliser pour lancer des projectiles.

798. **Composition de la poudre.** — La poudre à canon est un mélange, à proportions convenables, de salpêtre, de soufre et de charbon; les mélanges de salpêtre et de soufre sont très-facilement inflammables, tandis que les mélanges de salpêtre et de charbon ne le sont pas, mais ils donnent plus de gaz. Le soufre sert donc à donner à la poudre l'inflammabilité qui lui est nécessaire, le charbon lui donne surtout sa puissance de projection, à raison du gaz qu'il produit.

Les nombreux essais tentés dans divers pays, pour arriver à déterminer la meilleure composition de la poudre, s'éloignent peu du résultat suivant : On ajoute à l'azotate de potasse la quantité de soufre nécessaire pour se combiner au potassium du nitre, et la quantité de carbone qui peut être complétement brûlée par l'oxygène de l'acide azotique. C'est ce que représente l'équation

$$KO,AzO^5 + S + 3C = KS + Az + 3CO^2.$$

Si l'on augmentait la proportion du carbone, on obtiendrait un plus grand volume de gaz, parce que le carbone, en brûlant incomplétement, donne de l'oxyde de carbone dont le volume est double de celui de l'oxygène qu'il renferme, tandis que l'acide carbonique en contient son propre volume; mais le mélange serait moins facilement combustible,

et la chaleur dégagée dans la réaction bien moins élevée que dans le cas précédent. La poudre pourrait, en définitive, produire de moindres effets.

La formule théorique de la poudre est donc :

$KO,AzO^5 = 101$ d'azotate de potasse,
$S = 16$ de soufre,
$3C = 18$ de charbon;

ou en centièmes :

Salpêtre.	74,8
Soufre..	11,9
Charbon..	13,3
	100,0

Les compositions des poudres françaises sont les suivantes :

POUDRE DE GUERRE.		POUDRE DE CHASSE.		POUDRE DE MINE.	
Salpêtre. . .	75,0	Salpêtre. . .	76,9	Salpêtre. . .	62,0
Soufre. . . .	12,5	Soufre. . . .	9,6	Soufre. . . .	20,0
Charbon. . .	12,5	Charbon. . .	13,5	Charbon. . .	18,0
	100,0		100,0		100,0

Les poudres étrangères s'éloignent peu, par leur composition, des poudres de guerre et de chasse françaises. Il n'y a donc que la poudre de mine dont la composition ne puisse être représentée par la formule théorique précédente. Cela tient à ce que le gouvernement, prélevant un impôt considérable sur la poudre de chasse, a intérêt à ce que la poudre de mine ne puisse la remplacer. La poudre de mine brûle moins vite ; il en résulte que sa force d'expansion sur la balle est moindre ; en outre, elle encrasse singulièrement les armes. Mais ces défauts ont peu d'importance pour l'usage spécial qu'on en fait.

Les réactions qui se produisent lors de l'inflammation de la poudre sont moins simples que nous ne l'avons supposé dans notre formule théorique ; il se forme, indépendamment des trois corps dont nous avons admis l'existence, de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, des hydrogènes carbonés, du sulfure de carbone, du sulfate et du carbonate de potasse, du sulfocyanure de potassium et de la vapeur d'eau. C'est le charbon employé dans la fabrication de la poudre qui fournit l'hydrogène nécessaire à la production des produits hydrogénés que nous venons d'énumérer. Voici en effet la composition d'un charbon *roux*, très-combustible, employé pour la fabrication de la poudre de chasse.

Carbone.	71,42
Hydrogène.	4,85
Oxygène et azote.	22,91
Cendres.	0,82
	100,00

On comprend alors que le dosage de la poudre varie dans certaines limites, puisqu'il doit nécessairement dépendre de la décomposition du charbon introduit dans le mélange.

799. **Conditions que doit remplir la poudre.** — La poudre doit faire explosion dans un temps très-court, afin que les gaz développés puissent agir avec force sur le projectile qu'ils doivent lancer; si une portion de la poudre brûlait après la sortie du projectile, les gaz qu'elle dégage seraient naturellement produits en pure perte. D'un autre côté, si la poudre faisait instantanément explosion, la pression brusque et violente produite contre les parois déterminerait l'explosion de l'arme; la poudre serait *brisante*. Les fulminates, la poudre au chlorate produisent toujours cet effet. D'après M. Piobert, *la meilleure poudre pour une arme donnée est celle qui brûle d'une manière complète dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la pièce, de manière à lui imprimer, non instantanément, mais successivement, toute la force de projection dont elle est susceptible.*

On voit, d'après cela, que le dosage doit être différent, suivant la nature de l'arme, mais il est facile de montrer que l'état de la poudre a aussi une influence considérable sur les effets qu'elle peut produire.

800. **Influence de l'état de la poudre.** — Dans l'origine, la poudre était employée en poussière ; à cet état, elle encrassait tellement l'arme, qu'il était difficile de faire tomber la poudre au fond du canon quand on avait tiré quelques coups. On eut alors l'idée de *grainer* la poudre, et on remarqua que 2 parties de cette nouvelle poudre produisaient autant d'effet que 3 de l'ancienne. Cela tient à ce que la flamme qui résulte de la combustion d'une partie de la poudre pénètre facilement dans les intervalles que laissent entre eux les grains et met presque instantanément le feu à toute la masse, tandis que la poussière, en se tassant, livre à la flamme un passage plus difficile ; l'inflammation de la poussière était donc trop lente. Mais il faut que les grains aient aussi des dimensions convenables, afin que leur combustion, qui se propage de la circonférence au centre avec une rapidité qui dépend surtout de la nature du mélange, soit complète dans le temps que le projectile met à sortir de l'arme. Des grains trop gros seraient incomplétement brûlés et seraient lancés au dehors de l'arme en même temps que le projectile, et même, si leurs dimensions étaient par trop considérables, la poudre n'aurait plus qu'une force d'explosion insignifiante. C'est ce qui ressort des expériences suivantes.

801. **Essai de la force de projection de la poudre.** — Pour essayer

une poudre, on introduit dans un mortier en fonte (mortier-éprouvette), dont l'axe est incliné de 45° à l'horizon (*fig.* 141), la poudre que l'on veut essayer; on la recouvre d'un projectile en bronze du poids de 29k,5 environ, et on met le feu à la poudre, qui lance plus ou moins loin le globe.

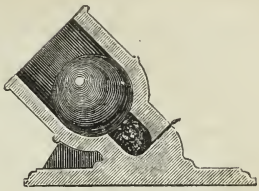


Fig. 141.

Si l'on charge le mortier avec 30 grammes de poudre plus ou moins divisée, on constate que la poudre étant :

En 1 seul morceau.	le globe	ne sort pas de l'âme,
En 7 ou 8 morceaux..	—	est à peine projeté,
En 12 ou 15 morceaux..	—	est lancé à 3 mètres,
En 50 morceaux..	—	est lancé à 9 mètres,
En petits grains (poudre de guerre[1]).	—	est lancé à 52 mètres.

La grosseur (estimée en millimètres), que l'on donne actuellement aux grains de poudre est indiquée par le tableau suivant :

Poudre à canon et de mine.		1,4 à 2,5
Poudre à mousquet.		0,6 à 1,4
Poudre de chasse.. .	fine.	0,5 à 1,0
	superfine..	0,25 à 0,5
	royale.	0,25 et au dessous.

En 1818, des essais furent faits à Dresde pour déterminer la grosseur des grains de la poudre de guerre; on constata qu'en augmentant la dimension indiquée ci-dessus, une portion des grains étaient projetés hors de l'arme, sous forme de pluie de feu.

802. **Causes qui produisent l'inflammation de la poudre.** — Une température d'environ 300° suffit pour l'inflammation de la poudre; une étincelle électrique produit le même effet.

La compression de l'air dans le briquet pneumatique dégage assez de chaleur pour qu'on puisse y faire détoner de la poudre. Il en est de même des chocs; pendant longtemps on avait cru que le choc du fer contre le fer pouvait seul déterminer l'explosion de la poudre ; mais il est bien évident que tout choc violent, étant une source de chaleur, peut produire cet effet.

On peut, en chauffant lentement la poudre dans le vide, arriver à distiller le soufre sans déterminer l'explosion du mélange.

803. **Du volume des gaz dégagés et de leur température.** — Si

[1] On opère d'ordinaire l'essai de la poudre de guerre avec 92 grammes de poudre; le globe doit être projeté à 220 mètres au moins.

l'on calcule le volume de gaz que dégageraient en brûlant 100 grammes de poudre [1], on trouve environ $32^{lit},8$ d'acide carbonique et d'azote, mesurés à 0° et sous la pression de $0^{m},760$. Mais, dans la pratique, le volume est bien différent et paraît varier avec les circonstances de l'inflammation. Ainsi, Gay-Lussac, en faisant tomber de la poudre, grain à grain, dans un tube incandescent, a obtenu 50 litres de gaz, tandis que MM. Bunsen et Schischkoff n'en ont obtenu que 19,3. On comprend que ces différences ne peuvent tenir à la composition peu variable de la poudre, mais plutôt à la nature des produits de la combustion, qui peuvent changer avec la manière dont cette combustion s'effectue. Quoi qu'il en soit, on voit que le gaz dégagé par la poudre (qui pèse environ 900 grammes par litre) est au moins 200 fois le volume de la poudre elle-même, à la température ordinaire. La dilatation que le gaz tend à éprouver, par suite de la chaleur dégagée pendant la combustion, augmente encore singulièrement sa force élastique. On peut évaluer la température de cette combustion à plus de 1200°, car elle est capable de déterminer la fusion de l'or. Le gaz, dilaté par cette élévation de température, occuperait un volume 4 fois plus considérable au moins que celui qu'il a à la température de zéro. Ces considérations rendent suffisamment compte de la puissance explosive de la poudre.

Ajoutons que les résidus solides de la combustion sont fondus à cette haute température et qu'ils sont, en majeure partie, expulsés de l'arme en même temps que les gaz; aussi peut-on reconnaître une bonne poudre en la brûlant sur une feuille de papier; elle ne doit y laisser qu'un résidu inappréciable; la rapidité de sa combustion ne lui permet pas d'ailleurs d'enflammer le papier.

804. **Fabrication de la poudre.** — On emploie pour cette fabrication le salpêtre raffiné ne contenant pas plus de trois millièmes de chlorures, du soufre en canon pulvérisé, parce que le soufre en fleurs retient toujours un peu d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique. Pour la poudre de guerre ou de chasse, on emploie en France le charbon de bois de bourdaine. Pour la poudre de mine, on emploie les charbons de bois légers, de peuplier, d'aulne, de tremble, de tilleul et de saule. La calcination du charbon doit toujours être opérée de la même manière, si l'on veut obtenir un produit constant. Le charbon de bois de bourdaine employé dans la poudre de chasse est un charbon roux obtenu par distillation dans des vases en tôle que l'on chauffe au moyen de la vapeur d'eau sur-

[1] Voir les problèmes, t. I, page 410.

chauffée à une température de 400° environ. Les autres charbons sont préparés dans des fosses à la manière ordinaire.

On pulvérise d'abord le charbon, puis on y ajoute le salpêtre et le soufre; on mélange d'abord à la main, puis au pilon, et on ajoute successivement de petites quantités d'eau. La matière est ensuite pressée pour la réduire en galettes.

Ces galettes sont séchées de manière à pouvoir facilement se briser. On les met alors sur un crible appelé *guillaume*, où un disque de bois, du poids de 2 à 5 kilogrammes, animé d'un mouvement convenable, les brise et force les fragments à passer par les trous. Pour produire cet effet, il suffit de communiquer au crible un mouvement de va-et-vient qui fera tourner constamment le disque en bois ou *tourteau* contre la circonférence du crible.

Les grains ainsi obtenus passent à travers deux cribles de dimensions déterminées; le premier retient les grains trop gros, l'autre laisse passer seulement les grains trop petits. Les grains trop gros sont brisés sur le *guillaume*, ceux qui sont trop fins sont introduits dans de nouveaux mélanges.

Les grains de poudre sont ensuite séchés au moyen d'un courant d'air chaud, ou, dans l'été, sous l'influence des rayons solaires.

La poudre de chasse subit une nouvelle opération appelée *lissage*, dont l'objet est de donner à la poudre une surface polie et brillante, afin que les grains n'aient plus de tendance à s'égrener davantage et à se mettre en poudre par leur frottement continuel; ce qui arriverait, si les grains étaient irréguliers. On introduit la poudre avant le *séchage* dans un tonneau garni de quelques côtes un peu saillantes, que l'on anime d'un mouvement de rotation. Ce mouvement continuel des grains de poudre humides use leurs aspérités et leur donne du poli, en même temps qu'il augmente leur densité; aussi convient-il de ne pas le prolonger trop longtemps, afin de ne pas rendre la poudre beaucoup moins inflammable.

805. **Conservation de la poudre.** — Il faut conserver la poudre dans des magasins bien secs, parce que le charbon divisé a la propriété d'absorber l'humidité. L'eau, en pénétrant dans le grain de poudre, dissout le salpêtre qui vient s'effleurir à la surface; elle détruit donc l'intimité du mélange et change par conséquent la puissance explosive de la poudre. La poudre devra donc absorber d'autant plus d'humidité qu'elle contiendra plus de charbon, et celles qui contiennent du charbon roux sont, toutes choses égales d'ailleurs, plus hygrométriques que

celles qui contiennent du charbon noir. Mais on peut remédier, en partie, à ces inconvénients, en mettant en grains volumineux les poudres qui contiennent plus de charbon (poudre de mine), ou en lissant la surface de la poudre de chasse qui contient du charbon roux.

806. **Analyse de la poudre.** — On détermine d'abord la quantité d'eau qu'elle contient, en la desséchant à 100° dans une étuve jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids. La perte de poids éprouvée dans cette dessication donne l'eau.

L'azotate de potasse s'obtient en traitant la poudre par l'eau qui dissout ce sel. On dessèche le résidu de soufre et de charbon à 100°, la perte de poids donne le poids du salpètre.

Pour doser le soufre, on peut traiter le résidu par une dissolution de monosulfure alcalin (bien exempt d'alcali qui pourrait agir sur le charbon roux) qui dissout le soufre. On peut aussi employer les sulfites ou bien encore, transformer le soufre en sulfate que l'on dose à l'état de sulfate de baryte.

Pour cela on chauffe au rouge dans un creuset de porcelaine 1 partie de poudre, avec 1 partie de carbonate de potasse sec, 1 partie de nitre et 4 parties de sel marin sec. Ce dernier a pour but de modérer la réaction. Il se forme du sulfate et du carbonate de potasse. On reprend par l'eau, on acidule la liqueur et l'on précipite par un sel de baryte l'acide sulfurique formé.

807. **Caractères des sels de potasse.** — On reconnaît les sels de potasse au moyen des réactifs suivants :

Acides chlorique et perchlorique. — Précipité blanc cristallin si la liqueur n'est pas trop étendue.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc gélatineux presque transparent.

Sulfate d'alumine. — Une dissolution concentrée de ce sel précipite complètement la potasse à l'état d'alun de potasse.

Bichlorure de platine. — Précipité jaune de chlorure double $PtCl^2 + KCl$.

Acide tartrique. — Cet acide employé en excès donne un précipité blanc cristallin de bitartrate de potasse peu soluble.

Acide picrique. — Précipité jaune cristallin.

Les sels de potasse colorent les flammes en rouge. Nous reviendrons sur ce caractère important, à la fin de l'histoire des métaux, au chapitre de l'analyse.

CHAPITRE II

RUBIDIUM ET CÉSIUM

Ces deux métaux qui ne se distinguent du potassium par aucun des réactifs ordinairement employés pour caractériser ce métal, ont été découverts par MM. Kirchhoff et Bunsen dans leurs recherches sur l'analyse spectrale. On les rencontre associés au potassium et le plus souvent à la lithine, dans la plupart des eaux minérales et dans un grand nombre de substances minérales, telles que le lépidolithe de Bohême, le pétalite d'uto, qui contiennent des quantités considérables de lithine.

L'eau de Bourbonne-les-Bains contient par litre (d'après M. Grandeau) :

	Grammes.
Chlorure de potassium.	0,034
— de césium.	0,032
— de rubidium.	0,019

Mais c'est l'eau minérale la plus riche en chlorures des métaux nouveaux. Celle de Durckheim dans laquelle MM. Kirchhoff et Bunsen découvrirent d'abord le césium, ne contient que $0^{gr},00017$ de chlorure de ce métal par litre[1]. M. Grandeau a trouvé depuis une source assez abondante de rubidium dans les salins de betteraves du nord de la France, qui contiennent $1^{gr},8$ environ de chlorure de rubidium par kilogramme de salin.

808. **Extraction.** — Les sels de lithine, de potasse et de soude que l'on extrait des diverses substances que nous venons d'énumérer contiennent tout le rubidium et le césium qui y existe. Pour en retirer ces métaux, on précipite ces sels alcalins par le chlorure de platine

[1] Les premières portions de chlorure de césium qu'ils retirèrent provenaient de 240 litres d'eaux mères provenant de l'évaporation de 44,000 litres d'eau minérale.

qui donne des chloroplatinates de potassium, de rubidium et de césium, jaunes et insolubles dans l'eau froide. Le chloroplatinate de potassium beaucoup plus soluble à chaud que les deux autres peut en être séparé par des lavages répétés à l'eau bouillante. On reconnait que la séparation est terminée quand le résidu essayé au spectroscope ne donne plus la raie caractéristique du potassium.

Voici d'après M. Bunsen quelle est la solubilité des chloroplatinates des trois métaux à diverses températures :

			$(KCl + PtCl^2)$	$(RbCl + PtCl^2)$	$(CsCl + PtCl^2)$
A 0°	100 parties	d'eau dissolvent	0,74	0,184	0,024
10°	—	—	0,90	0,154	0,050
20°	—	—	1,12	0,141	0,079
50°	—	—	2,17	0,203	0,177
80°	—	—	3,79	0,417	0,291
100°	—	—	5,18	0,654	0,377

Lorsqu'on a enlevé tout le chlorure de potassium, on calcine le mélange des chloroplatinates de rubidium et de césium au rouge naissant dans un courant d'hydrogène, le chlorure de platine est décomposé et l'on sépare par l'eau les chlorures alcalins du platine. Les chlorures sont transformés en sulfates par l'acide sulfurique à chaud, puis en hydrates par la baryte qui précipite l'acide sulfurique. Ces hydrates, évaporés avec du carbonate d'ammoniaque dans une capsule d'argent, donnent des carbonates que l'on amène à sec et qu'on traite par de l'alcool bouillant à diverses reprises pour dissoudre le carbonate de césium qui est soluble dans ce liquide. Il faut encore avoir recours au spectroscope pour reconnaître le moment ou le carbonate insoluble de rubidium ne retient plus de césium. Cette méthode de séparation n'est pas très-exacte, parce qu'il paraît se former un carbonate double qui est un peu soluble dans l'alcool. On peut aussi utiliser avantageusement la différence de solubilité des tartrates acides de ces métaux. C'est celui de césium qui est de beaucoup le plus soluble. Il est facile de revenir alors des tartrates aux carbonates et aux autres sels de ces métaux. Nous signalerons encore une réaction qui permet d'obtenir facilement les composés du césium. Le bichlorure d'étain en solution acide, ajouté à une dissolution de césium donne un précipité cristallin de chlorure double $CsCl + SnCl^2$; les autres métaux alcalins restent en dissolution avec un peu de chlorure double de césium qui n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau chargée d'acide chlorydrique. On peut constater ainsi la présence du césium dans trois ou quatre grammes de lépidolithe.

RUBIDIUM, Rb = 85,36.

809. Lorsqu'on soumet à l'électrolyse du chlorure de rubidium fondu, en employant une tige de graphite comme électrode positive et une tige de fer comme électrode négative, il se produit autour de cette dernière de petites flammes rougeâtres dues à la combustion du rubidium qui monte à la surface du chlorure fondu.

M. Bunsen avait pensé le recueillir en entourant le fil de fer d'une cloche de verre, dans laquelle il faisait passer pendant l'expérience un courant d'hydrogène pur et sec; mais le métal disparaît peu à peu, et forme un sous-chlorure bleu qui se dissout dans le chlorure fondu. L'expérience répétée avec un mélange à équivalents égaux de chlorure de rubidium et de calcium, au-dessous de la température rouge, donne une masse fondue qui jetée dans l'eau, donne lieu à un vif dégagement d'hydrogène ; ce gaz entraîne avec lui de très-petits globules de métal qui viennent brûler à la surface de l'eau.

On produit très-facilement l'amalgame de rubidium, en décomposant par la pile une solution neutre et concentrée de chlorure de rubidium, placée sur du mercure qui sert d'électrode négative, un fil de platine qui plonge dans la liqueur servant d'électrode positive. Le mercure se transforme alors en s'échauffant en amalgame de rubidium qui par refroidissement donne une masse solide cristalline, cassante, d'un blanc d'argent.

Cet amalgame décompose facilement l'eau à la température ordinaire. Il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'hydrate de rubidium.

Le procédé de Brunner est celui qui réussit le mieux pour cette préparation. Il est indispensable que le mélange contienne un peu de carbonate de chaux, qui le rend moins fusible, et la quantité de carbone juste nécessaire pour réduire l'oxyde et transformer l'acide carbonique en oxyde de carbone. Le mélange suivant remplit ces conditions.

Bitartrate de rubidium..	89,55
Tartrate neutre de chaux	8,46
Noir de fumée pur.	1,99

On calcine le mélange dans un tube en fer, muni d'un condensateur spécial.

La figure 142 représente le canon de fusil recourbé dans lequel on introduit le mélange ; ce canon a été préalablement bien décapé à l'inté-

rieur. Quand la réduction commence, on fait plonger l'extrémité de ce tube dans une cuve qui contient un peu d'huile de pétrole, cette cuve fait partie de l'appareil représenté à côté du fourneau, qui se compose essentiellement d'un tube creux, traversé par un courant d'eau froide,

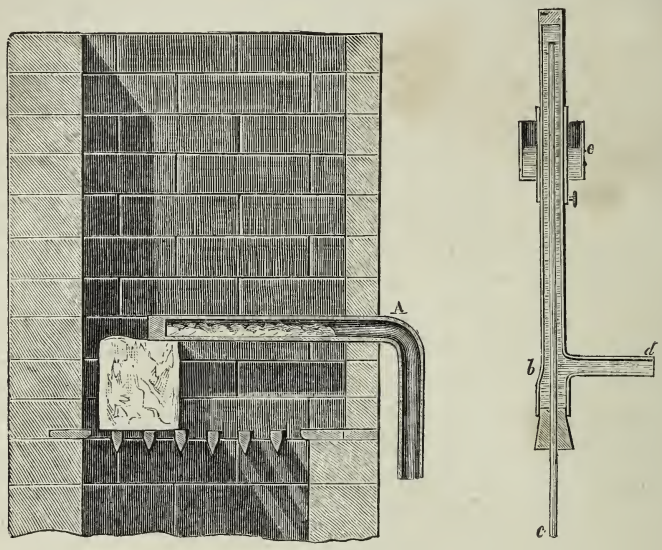


Fig. 142.

qui pénètre par une ouverture latérale et qui sort par le tube intérieur. Avec cette disposition on refroidit brusquement les gaz qui sortent de la partie très-chaude du tube, et l'on empêche, en partie du moins, la réaction du métal sur l'oxyde de carbone.

75 grammes de bitartrate de rubidium ont donné 5 grammes environ de métal (1/5 de la quantité théorique) ; il y avait en outre dans l'intérieur du tube un composé détonant d'oxyde de carbone et de rubidium (Bunsen).

810. **Propriétés.** — Blanc d'argent, très-brillant, s'altère plus rapidement à l'air que le potassium et devient bleu grisâtre. Il est plus noir que le potassium, il fond à 38°6, et est alors aussi liquide que le mercure. Son poids spécifique est 1,516, il se volatilise au rouge en donnant une vapeur bleue.

811. **Hydrate d'oxyde de rubidium.** — On le prépare en dissolvant le sulfate de rubidium dans 100 fois son poids d'eau et l'on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique qui pourrait être contenu dans l'eau, on verse alors peu à peu de l'eau de baryte, en maintenant la liqueur chaude. Le sulfate de baryte se dépose en quelques instants. On évapore

rapidement dans une cornue en argent et l'on obtient ainsi une masse blanche poreuse, extrêmement caustique et déliquescente, soluble dans l'alcool, fusible au-dessous du rouge comme la potasse dont elle possède toutes les propriétés essentielles. On ne doit pas la fondre dans des vases de platine, elle les attaque aussi facilement que la potasse.

812. **Chlorure de rubidium** RbCl. — On le prépare en saturant le carbonate de rubidium (retiré du mélange des chlorures (808) par l'acide chlorhydrique ; en évaporant très-lentement la liqueur on l'obtient cristallisé en cubes inaltérables à l'air. Ils sont fusibles au rouge naissant et se volatilisent à une plus haute température.

A la température de 0°, 10 parties d'eau dissolvent environ 76 parties de chlorure de rubidium ; à 7°, cette proportion s'élève à 83 parties environ.

On a obtenu un iodure, un bromure et un cyanure, également cristallisés en cubes ; on les prépare comme le chlorure.

SELS DE RUBIDIUM.

813. **Chlorate de rubidium.** — On l'obtient en mélangeant les solutions d'équivalents égaux de sulfate d'oxyde de rubidium et de chlorate de baryte. Petits prismes blancs, peu solubles dans l'eau qui n'en dissout que 2,8 parties pour 100 parties d'eau à 4°,7, il a la saveur du chlorate de potasse.

814. **Perchlorate.** — On prépare ce sel en saturant l'acide perchlorique par le carbonate de rubidium. On obtient ainsi une poudre cristallisée moins soluble encore dans l'eau froide que le perchlorate de potasse; plus soluble à chaud qu'à froid. Il fond facilement quand on le chauffe et se décompose au rouge en oxygène et chlorure de rubidium.

L'évaporation spontanée de la dissolution de ce sel donne de petits cristaux brillants rhombiques qui paraissent isomorphes avec le perchlorate de potasse.

815. **Sulfates d'oxyde de rubidium.** — Le sulfate neutre est anhydre et complétement inaltérable à l'air, comme le sulfate de potasse avec lequel il est isomorphe. 100 parties d'eau à 70° en dissolvent 42,4 parties, par refroidissement lent ou par évaporation spontanée, on l'obtient en beaux cristaux, volumineux et durs, appartenant au système rhombique.

Il existe un bisulfate qui a toutes les propriétés du sel de potasse correspondant.

816. **Carbonate de rubidium.** — On l'obtient dans un grand état de pureté en faisant bouillir le chlorure de rubidium cristallisé avec un excès d'acide azotique qui le transforme en azotate. L'opération terminée, on chauffe, dans une capsule de platine, l'azotate avec un excès d'acide oxalique, en ayant soin d'ajouter à la fin de l'opération un petit cristal d'acide tartrique. La décomposition de l'azotate est complète. On reprend ensuite le carbonate par l'eau.

La liqueur évaporée donne des croûtes cristallines ou des cristaux confus de carbonate hydraté fusible dans son eau de cristallisation, et qui se transforment à une plus haute température en une masse poreuse, pulvérulente, anhydre, fusible au rouge. Le carbonate anhydre est très-déliquescent ; il est à peu près insoluble dans l'acool absolu bouillant. Il a donc toutes les propriétés du carbonate de potasse.

Le bicarbonate $RbO,HO,2CO^2$, s'obtient par l'action de l'acide carbonique sur le sel neutre ; il est très-soluble dans l'eau, mais il se décompose à l'ébullition comme le bicarbonate de potasse ; il faut donc faire évaporer sa dissolution à froid, sur de l'acide sulfurique pour l'obtenir cristallisé. Ces cristaux ont une saveur fraîche comme celle du salpêtre ; ils sont à peine alcalins.

817. **Azotate de rubidium.** — On le prépare en saturant le carbonate par l'acide azotique, ou en faisant bouillir avec cet acide le chlorure de rubidium. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le salpêtre. 100 parties d'eau à 10° en dissolvent 43,5 parties. L'évaporation lente de cette liqueur donne des prismes hexagonaux anhydres, comme ceux du salpêtre. Ces cristaux décrépitent violemment quand on les chauffe. Ils fondent au rouge naissant en donnant un liquide fluide comme de l'eau ; à une température plus élevée, l'azotate de rubidium se transforme en azotite et oxyde caustique de rubidium, qui attaquent fortement le platine.

CÉSIUM, Cs = 133.

818. Les matières qui fournissent du rubidium donnent en même temps le césium, comme nous l'avons dit plus haut. Cependant il existe un minerai spécial du césium, dont on avait méconnu jusque dans ces derniers temps, la véritable nature. C'est le pollux de l'île d'Elbe, qui contient jusqu'à 25,6 pour 100 de ce métal. Comme on prenait le chlorure de césium qu'on en retirait par les procédés ordinaires de l'analyse

pour du chlorure de potassium, et qu'on déduisait le poids de la potasse de celui du chlorure, on trouvait pour cet alcali un poids bien plus faible que celui du césium qui était réellement contenu dans le minéral. Aussi l'analyse donnait-elle une perte absolument inexpliquée. En s'appuyant sur les travaux de Bunsen et Kirchhoff, M. Pisani qui a repris l'analyse de cet intéressant minéral, a expliqué d'une manière très-nette l'origine de cette perte apparente, en montrant qu'il contenait une quantité considérable de césium. Le pollux est malheureusement trop rare pour pouvoir servir à l'extraction des composés du césium.

On n'a pas isolé ce métal jusqu'à ce jour. La décomposition de son chlorure par la pile, dans les mêmes conditions que pour le chlorure de rubidium, n'a pas fourni de meilleurs résultats ; MM. Bunsen et Kirchhoff ont préparé son amalgame comme celui du rubidium, seulement la décomposition, beaucoup plus difficile, exige une pile très-puissante. Cet amalgame très-altérable à l'air, est électro-positif en présence d'une solution de chlorure de potassium, et des autres chlorures alcalins. Le césium est donc le plus électro-positif des métaux connus.

819. **Oxyde de césium.** — On ne le connaît qu'à l'état d'hydrate que l'on obtient en décomposant à chaud le sulfate de césium par la baryte ; on évapore la liqueur, et l'on obtient une masse blanche, poreuse, fusible au rouge, qui se prend en une masse cassante, non cristalline par refroidissement. Déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool, il attaque le verre et le platine comme l'hydrate de potasse.

820. **Chlorure de césium.** — On l'obtient en saturant le carbonate de césium par l'acide chlorhydrique. Il se dépose par l'évaporation de sa solution en petits cubes anhydres groupés confusément ; une évaporation rapide le donne en aigrettes cristallines ressemblant au sel ammoniacal. Il fond au rouge naissant et se vaporise plus facilement que le chlorure de potassium, quand on élève sa température ; sous l'influence de la vapeur d'eau, il devient facilement alcalin. Ce sel est déliquescent.

821. **Azotate de césium.** — Ce sel ressemble beaucoup à l'azotate de potasse. Il cristallise, comme lui, en prismes hexagonaux, d'une saveur fraîche, mais il est moins soluble que le nitre. L'eau froide ne dissout, en effet, que le $\frac{1}{10}$ de son poids d'azotate de rubidium.

Il fond au dessous du rouge et se transforme en azotite ; sous l'influence de la vapeur d'eau, il se décompose totalement au rouge en donnant de l'hydrate d'oxyde de césium. L'alcool en dissout fort peu.

822. **Sulfate de césium.** — Il est beaucoup plus soluble dans l'eau

que le sulfate de potasse. 100 parties d'eau à 12° dissolvent 158 parties de sulfate de césium et 8 seulement de sulfate de potasse. Il cristallise en petits prismes aplatis, par une évaporation lente ; ces cristaux sont anhydres et inaltérables à l'air.

Le sulfate de césium isomorphe avec le sulfate de potasse, peut le remplacer dans tous les sels doubles que ce sulfate peut former.

On prépare ce sel et le précédent au moyen du carbonate de césium que l'on traite par l'acide azotique ou l'acide sulfurique.

823. **Sulfate acide de césium.** — $CsO, HO, 2SO^3$. On l'obtient en chauffant le sulfate neutre ou le carbonate avec un excès d'acide sulfurique ; il se dégage d'abord des vapeurs acides, et l'on obtient au rouge un produit liquide comme de l'eau, qui cristallise par refroidissement. Dans l'eau, il cristallise en prismes rhomboïdaux droits inaltérables à l'air.

824. **Carbonate de césium.** — On l'obtient en calcinant le tartrate de césium et reprenant par l'eau pour séparer le charbon du carbonate. La dissolution amenée à une consistance sirupeuse donne des cristaux hydratés, confus, qui sont déliquescents. Quand on les chauffe, ils éprouvent la fusion aqueuse et se transforment en une masse blanche, friable, très-déliquescente. Le carbonate de césium est soluble dans l'alcool, ce qui le distingue des autres carbonates alcalins. A 20°, l'alcool en dissout le $\frac{1}{10}$ de son poids environ, et le $\frac{1}{5}$ à l'ébullition ; il y cristallise en petits cristaux grenus.

On connaît aussi un bicarbonate de césium que l'on obtient comme celui de potasse.

CHAPITRE III

SELS AMMONIACAUX

Nous plaçons les sels ammoniacaux à côté des sels précédents parce qu'ils sont isomorphes avec les sels de potassium.

825. **Constitution des sels ammoniacaux.** — Si l'on fait agir de l'acide chlorhydrique sur de la potasse, il se produit du chlorure de potassium et de l'eau :

$$KO + HCl = KCl + HO.$$

On peut concevoir, au contraire, le sulfate de potasse, KO,SO^3, comme résultant de l'union de la potasse et de l'acide sulfurique anhydres.

L'acide chlorhydrique s'unit à l'ammoniaque, AzH^3, sans production d'aucune autre matière. Le produit résultant, AzH^3,HCl, possède cependant la même forme cristalline que le chlorure de potassium et les mêmes propriétés chimiques. On peut aussi combiner l'acide sulfurique à l'ammoniaque et former un sel isomorphe du sulfate de potasse anhydre, mais ce corps ne résulte pas de l'union de l'ammoniaque, AzH^3, avec l'acide sulfurique anhydre, SO^3; il contient toujours un équivalent d'eau. Sa formule est donc

$$AzH^3,HO,SO^3$$

Tous les hydracides s'unissent purement et simplement à l'ammoniaque comme l'acide chlorhydrique, et donnent des sels isomorphes des composés binaires correspondants du potassium. Ainsi l'iodhydrate et le bromhydrate d'ammoniaque sont isomorphes des iodures et bromures de potassium.

Tous les oxacides, au contraire, en s'unissant à l'ammoniaque, fixent comme l'acide sulfurique, un équivalent d'eau et donnent des produits isomorphes, des sels anhydres de potasse du même acide[1].

[1] On peut bien obtenir des combinaisons d'ammoniaque, AzH^3, avec les acides anhydres; mais ces combinaisons ne sont pas des sels. Ainsi la combinaison obtenue en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre et l'ammoniaqne ($4SO^3,3AzH^3$) ne précipite

Ces faits constituent une exception trop grave à la loi que nous avons admise jusqu'ici, à savoir : que les corps isomorphes composés ont la même composition, pour que les chimistes n'aient pas essayé de la faire disparaître.

826. **Théorie de l'ammonium.** — Peu de temps après la découverte des métaux alcalins, Berzelius et de Pontin, répétant les expériences de Davy, remarquèrent que si l'on prenait pour électrode négative un bain de mercure, on obtenait facilement, même avec des piles ordinaires, des amalgames non-seulement avec le potassium et le sodium, mais encore avec le barium, le strontium et le calcium, que Davy n'avait pas réussi à réduire jusque-là. Ils essayèrent alors de décomposer dans les mêmes circonstances la dissolution concentrée d'ammoniaque. Ils placèrent dans un appareil du genre de celui que nous avons décrit (642) à propos de la décomposition des sels alcalins, une dissolution d'ammoniaque sur le mercure, et plongèrent dans la dissolution l'électrode positive d'une pile, tandis que le mercure servait d'électrode négative ; ils virent bientôt le mercure gonfler et prendre la consistance du beurre, sans cesser d'être métallique. Il se formait donc un amalgame, mais cet amalgame avait peu de stabilité ; abandonné à lui-même, il se détruisait en dégageant de l'ammoniaque et de l'hydrogène ; le mercure reprenait alors son aspect et ses propriétés primitives.

On obtient aujourd'hui plus facilement ce corps singulier en mettant une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque en contact avec de l'amalgame de sodium (556); le mercure gonfle rapidement, et dans une telle proportion, qu'on le voit bientôt surnager à la surface de l'eau.

Ces expériences conduisirent Berzelius à admettre l'existence d'un composé peu stable d'ammoniaque et d'hydrogène, radical doué de propriétés métalliques, auquel il donna le nom d'*ammonium*, et dont il représenta la composition par la formule AzH^4.

D'après Ampère, l'ammonium existerait dans les sels ammoniacaux. La composition de ces sels s'exprime alors avec facilité ; le chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3,HCl, devient du chlorure d'ammonium AzH^4,Cl, isomorphe du chlorure de potassium KCl.

Le sulfate d'ammoniaque à 1 équivalent d'eau devient du sulfate anhydre d'oxyde d'ammonium AzH^4O,SO^3, analogue au sulfate anhydre de potasse KO,SO^3.

pas par l'eau de baryte. Ce composé appartient à la classe des *amides*, découverte par M. Dumas.

La dissolution d'ammoniaque contient dans cette hypothèse de l'oxyde d'ammonium dissous, et sa décomposition par la pile ou celle des sels ammoniacaux s'effectue d'après les lois ordinaires. L'oxygène et l'acide se portent au pôle positif, le métal à l'électrode négative.

La préparation de l'amalgame d'ammonium par l'amalgame de sodium est un phénomène de déplacement analogue à celui que nous produisons quand nous mettons une lame de zinc dans un sel de cuivre. On a en effet :

$$Na + AzH^4Cl = NaCl + AzH^4.$$

La théorie de l'ammonium explique donc d'une manière très-simple les analogies des propriétés des sels ammoniacaux et des sels de potasse par une analogie de composition; la supposition d'un métal composé AzH^4, n'a rien d'ailleurs d'impossible, puisque nous connaissons déjà un *métalloïde* composé, le cyanogène, et qu'il existe en chimie organique un nombre considérable de radicaux organiques jouant le rôle de métaux.

827. **Amalgame d'ammonium.** — L'amalgame d'ammonium est fort peu stable, la présence du potassium ou du sodium lui communique de la stabilité. On peut, quand l'amalgame contient un peu de ces métaux, le conserver plusieurs semaines dans le pétrole anhydre. Refroidi dans un mélange d'acide carbonique et d'éther, il devient dur et cassant comme de la fonte, d'un bleu gris, avec un éclat métallique peu prononcé, à texture cristalline cubique (Grove).

Oxyde d'ammonium.

828. On peut admettre que la solution d'ammoniaque contient en dissolution de l'hydrate d'oxyde d'ammonium (AzH^4O,HO) correspondant à la potasse (KO,HO). Une solution ammoniacale saturée contient une quantité d'ammoniaque correspondant à peu près à la composition $AzH^4O + 5HO$. A $-40°$ cette dissolution se prend en une masse cristalline d'aiguilles brillantes et flexibles.

L'hydrate d'oxyde d'ammonium correspondrait donc à l'hydrate de potasse $KO + 5HO$.

Chlorure d'ammonium (Chlorhydrate d'ammoniaque, sel ammoniac) AzH^4Cl.

829. **Préparation.** — C'était autrefois la seule source de tous les composés ammoniacaux. Ce sel existe tout formé dans la fiente et dans l'urine des chameaux; ces matières desséchées et brûlées donnent une fumée

épaisse, riche en sel ammoniac qui se condense avec la suie. Celle-ci introduite dans de grands matras en verre dont le fond seul était chauffé, laissait dégager son chlorhydrate d'ammoniaque qui venait se condenser à la partie supérieure du matras. On obtenait ainsi en sel ammoniac le quart environ du poids de suie distillée.

Aujourd'hui les sources véritablement industrielles de l'ammoniaque sont les eaux de condensation du gaz de l'éclairage, les produits secondaires de la fabrication du noir animal et l'urine putréfiée (liquides de vidange). Les premiers contiennent du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque, mélangés de goudron; le dernier contient principalement du carbonate d'ammoniaque.

On peut bien saturer ces liquides par l'acide chlorhydrique, mais la concentration des liqueurs pour arriver à la cristallisation du sel et à sa purification entraînent de grandes dépenses. Il est plus économique de distiller méthodiquement ces liquides avec de la chaux dans de grandes chaudières en fonte et de recueillir les vapeurs ammoniacales dans l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi par évaporation un sel très-pur.

Un autre procédé consiste à transformer le sulfate d'ammoniaque provenant des urines de vidange en sel ammoniac par le sel marin.

On torréfie ce sulfate d'ammoniaque pour détruire les matières organiques qui lui communiquent une odeur désagréable, et on le dissout dans de l'eau à laquelle on ajoute du sel marin. En évaporant le mélange à chaud, il se dépose du sulfate de soude anhydre. Le chlorhydrate d'ammoniaque cristallise par refroidissement.

On est encore habitué à employer le sel ammoniac sous forme de pains sublimés, que l'on obtient en distillant les cristaux ou le mélange de sel marin et de sulfate d'ammoniaque dans de grands pots en terre.

Ces pots en terre, en forme de poire, ont environ 70 centimètres de haut et 60 centimètres de diamètre; ils sont disposés sur deux rangées parallèles dans un four à galère. Une plaque en tôle offrant des ouvertures circulaires convenablement découpées se fixe sur les pots, de manière à laisser leur partie supérieure en dehors du four. Les produits de la combustion arrivent autour de chaque pot en traversant des ouvertures circulaires pratiquées dans la voûte sur laquelle ces pots sont placés figure 143. On introduit dans chacun d'eux 20 kilogrammes environ de cristaux bien secs et l'on chauffe progressivement jusqu'au rouge. On débouche de temps en temps l'orifice supérieur de chaque pot avec un fer rouge. L'opération dure deux ou trois jours. Après ce

temps, on laisse refroidir et l'on casse les pots avec précaution pour en détacher le pain de sel ammoniac qui s'est formé à la partie supérieure.

On opère aujourd'hui d'une manière plus économique en distillant la matière dans de grandes chaudières en fonte de 1 à 2 mètres de dia-

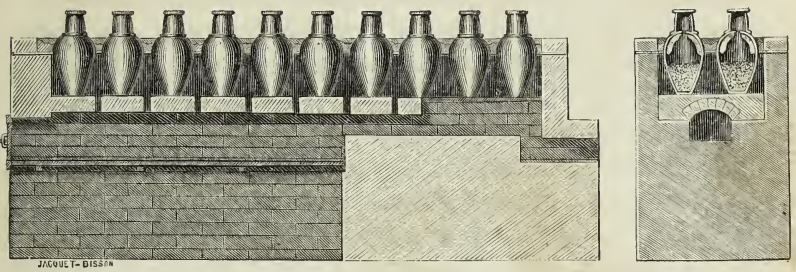


Fig. 145.

mètre, chauffées directement et recouvertes d'un couvercle également en fonte ayant la forme d'un verre de montre, dans la concavité duquel vient se condenser le sel. On opère sur 10 à 50 quintaux à la fois; l'opération dure cinq à neuf jours.

830. **Propriétés et usages.** — Le chlorhydrate d'ammoniaque en pains possède une certaine flexibilité. Cristallisé, il a la forme d'arborescences ou de feuilles de fougère constituées par une multitude de cristaux octaédriques accolés. L'eau en dissout environ les deux cinquièmes de son poids à la température ordinaire, en produisant un froid sensible; l'eau bouillante en dissout son poids, l'alcool 1/8. Sa saveur est fortement salée; la chaleur le volatilise sans le fondre.

Les oxydes métalliques le décomposent à chaud, en produisant de l'eau et un chlorure généralement volatil. Cette propriété le fait employer dans le décapage du cuivre; c'est là son principal usage. Il sert encore à préparer la dissolution d'ammoniaque dans les laboratoires, et à précipiter le platine de sa dissolution dans l'eau régale. Il donne, en effet, en se combinant au chlorure de platine un produit insoluble,

$$AzH^3,HCl + PtCl^2,$$

qui donne de la mousse de platine par calcination.

La composition de ce corps s'établit facilement. Il prend naissance par l'union de volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque; on effectue la combinaison des deux gaz sur la cuve à mercure.

831. **Densité de vapeur.** — La densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque prise à 350° a été trouvée égale à 1,01 qui est sensiblement égal à 0,925 moyenne des densités de l'acide chlorhydrique et du

gaz ammoniac. Comme le gaz ammoniac et l'acide chlorhydrique répondent à 4 volumes de vapeurs, il faut en conclure que le volume de vapeur correspondant au chlorhydrate d'ammoniaque est égal à 8. La plupart des corps composés ont un volume de vapeur correspondant à 4 volumes, et beaucoup de chimistes considèrent cette règle comme devant être absolue. Ils admettent alors que le chlorure d'ammonium à la température de 350° n'existe plus en tant que combinaison, mais constitue en réalité un mélange d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque, ce qui explique, comme pour le perchlorure de phosphore, la densité trouvée.

Cette manière de voir se trouve infirmée par une expérience directe de M. H. Sainte-Claire Deville qui démontre que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque en se rencontrant à 350° dégagent de la chaleur : ce qui ne peut résulter que d'une combinaison des deux corps.

832. **État naturel.** — On le trouve à l'état de masses sublimées, avec d'autres corps volatils, dans les fentes des laves volcaniques du Vésuve et de l'Etna, et dans le voisinage des houillères enflammées. On a trouvé en Bucharie le sel ammoniac (Salmiac) sous forme de croûtes à texture fibreuse ou de cristaux octaédriques.

Bromure d'ammonium, AzH^4Br.

833. Cristallise en longs prismes incolores, il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. On le prépare par l'union directe de l'ammoniaque et de l'acide bromhydrique.

Iodure d'ammonium, AzH^4I.

834. Cristallise en cubes déliquescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. On le prépare en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'ammoniaque. Il absorbe facilement l'iode; la dissolution concentrée en prend une quantité capable de former un biiodure d'ammonium correspondant au biiodure de potassium.

Fluorure d'ammonium, AzH^4Fl.

835. Berzelius l'obtenait en chauffant dans un creuset de platine un mélange intime de sel ammoniac et de fluorure de sodium (à équivalents égaux). Le creuset de platine est recouvert d'un couvercle un peu concave et dans lequel on met de l'eau ; le fluorure se condense sur la partie intérieure du couvercle en petits cristaux prismatiques. Si le mélange est humide, il se dégage un peu d'ammoniaque au commencement de

l'opération, et il y a alors production de fluorure acide (AzH^4Fl,HFl).

Mais il est plus simple de saturer l'acide fluorhydrique du commerce par de l'ammoniaque mélangée de carbonate et de sulfure d'ammonium qui précipitent le plomb, le fer et la silice du fluorure de silicium contenu dans ce produit. On décante et on évapore au bain-marie dans une capsule de platine, en y ajoutant de temps en temps un peu de carbonate d'ammoniaque pour empêcher qu'il ne se transforme en fluorhydrate de fluorure sous l'influence de la chaleur. On le conserve dans des vases de platine ou de gutta-percha.

Le fluorure d'ammonium se conserve bien à l'air et se dissout facilement dans l'eau. Il attaque si facilement le verre qu'il le corrode même sous forme sèche par simple contact. Sa dissolution aqueuse fournit un excellent moyen de graver sur le verre; on la porte avec un pinceau sur les portions du verre qu'on n'a pas protégées par un vernis.

L'évaporation de la dissolution du fluorure neutre, soit spontanément, soit à l'aide de la chaleur, fournit le fluorhydrate de fluorure. En évaporant vers 40°, on obtient une masse cristalline, grenue, déliquescente, attaquant fortement le verre.

Fluosilicate d'ammonium, $AzH^4Fl,SiFl^2$.

836. On l'obtient facilement en sublimant dans une cornue en verre un mélange intime de fluosilicate de potasse et de sel ammoniac. Le sel sublimé forme une masse cohérente non cristalline, qui est très soluble dans l'eau et y cristallise par évaporation spontanée en gros prismes rhomboïdaux.

On peut aussi le préparer en ajoutant de l'ammoniaque à de l'acide fluosilicique en excès, il se dépose de la silice provenant de la décomposition de l'acide fluosilicique, mais par une digestion prolongée à chaud, la silice se redissout et l'on obtient le fluosilicate d'ammonium cristallisé.

Cyanhydrate d'ammonium, AzH^4Cy

837. Nous avons vu (437) comment on pouvait obtenir ce corps par l'action de l'ammoniaque sur le charbon à une haute température. On peut aussi le préparer en combinant directement l'ammoniaque à l'acide cyanhydrique, ou en distillant un mélange de 3 parties de sel ammoniac, 2 parties de cyanoferrure de potassium et de 10 parties d'eau. Ce sel, très-volatil, se condense en cubes incolores; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est très-vénéneux.

Le point d'ébullition du cyanure d'ammonium est situé vers 36°, on peut donc prendre sa densité de vapeurs à basse température, elle est la moyenne entre celle de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, soit 0,7644. Son équivalent en volume est donc 8. Il est difficile d'admettre qu'un composé, qui se forme à la température du rouge vif, soit déjà complétement dissocié à des températures voisines de 36°.

Sulfhydrate d'ammoniaque, AzH^5,HS (sulfure d'ammonium, AzH^4S).

838. **Préparation.** — On peut obtenir ce produit en faisant réagir à une base température 2 volumes d'acide sulfhydrique et 4 volumes d'ammoniaque secs. Il se forme des cristaux incolores très-volatils, dont la formule est AzH^5,HS.

On le prépare, dans les laboratoires, en opérant de la manière suivante : On partage une dissolution d'ammoniaque en deux parties égales, et dans l'une d'elles on fait passer jusqu'à refus du gaz acide sulfhydrique; il se produit alors du sulfhydrate de sulfure d'ammonium, AzH^4S,HS, que l'on ramène à l'état de sulfhydrate ordinaire en lui ajoutant la dissolution d'ammoniaque mise en réserve.

Exposé au contact de l'air, le sulfure d'ammonium prend une coloration jaune en se changeant en polysulfure qui se transforme successivement en hyposulfite et en sulfate d'ammoniaque.

839. **Polysulfures d'ammonium.** — Il existe plusieurs polysulfures d'ammonium qui prennent naissance quand on fait dissoudre une quantité plus ou moins considérable de soufre dans le sulfure d'ammonium. On admet l'existence d'un bisulfure, d'un trisulfure, d'un tétrasulfure, d'un quintisulfure, comme pour le potassium. D'après Fritzsche, le quintisulfure fournit un heptasulfure AzH^4S^7, en se décomposant spontanément quand on abandonne sa dissolution chaude sous une cloche à l'abri du contact de l'air. Il se dépose des cristaux rouge-rubis d'heptasulfure moins solubles dans l'eau que ceux du quintisulfure qui sont jaunes.

Ce corps se dégage des fosses d'aisances, il constitue le plomb des vidangeurs, et nous avons vu que l'on combattait ses funestes effets au moyen de sels métalliques (255), avec lesquels il donne des sulfures insolubles. Comme la couleur et les propriétés chimiques de ces sulfures varient beaucoup avec la nature du métal, on se sert de sa dissolution, dans les laboratoires, pour reconnaître ou pour séparer ces corps.

SELS D'OXYDE D'AMMONIUM

Chlorate d'ammoniaque, AzH^4O,ClO^5.

840. On ajoute peu à peu du chlorate de potasse à une dissolution d'hydrofluosilicate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'hydrofluosilicate de potasse. On évapore à une douce chaleur; il se dépose des aiguilles déliées, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Projeté sur une plaque chaude, il détone en développant une flamme rouge. On ne peut pas le conserver longtemps. Ses cristaux jaunissent et, dégagent un gaz qui irrite les yeux et le nez, et détone ensuite avec violence. La solution aqueuse étendue, portée à l'ébullition, se décompose avec dégagement de chlore, d'azote et d'oxygène. C'est un oxydant assez énergique, qui a été utilisé dans ces derniers temps pour produire du noir d'aniline sur les tissus.

Perchlorate d'ammoniaque, AzH^4O,ClO^7.

841. S'obtient directement par la combinaison de l'acide perchlorique et de l'ammoniaque. Il cristallise en prismes droits qui sont solubles dans 5 parties d'eau, mais il est beaucoup moins soluble dans une liqueur acide.

Il existe également un bromate, un iodate et un periodate d'ammoniaque; ces sels sont peu stables et détonent avec plus ou moins de violence quand on les chauffe.

Sulfate d'ammoniaque, AzH^4O,SO^3.

842. **Préparation.** — On le rencontre en petite quantité dans l'acide borique naturel. On le prépare industriellement en recevant dans de l'acide sulfurique les vapeurs ammoniacales qui se dégagent lorsqu'on fait bouillir les eaux ammoniacales du gaz, des urines ou de la distillation des matières azotées, avec de la chaux. On peut aussi l'obtenir en traitant ces mêmes liquides par le sulfate de fer ou le sulfate de chaux; le liquide brun qui en résulte est évaporé à siccité, puis légèrement grillé pour détruire les matières organiques. On reprend ensuite par l'eau.

843. **Propriétés.** — Cristallisé comme le sulfate de potasse avec lequel il est isomorphe (prisme hexagonal), sa saveur est amère et piquante; l'eau à 15° en dissout la moitié de son poids; l'eau bouillante.

son propre poids. Il fond à 140°; à 180° il se décompose en ammoniaque et en bisulfate qui se transforme à son tour, par une élévation plus considérable de température, en bisulfite d'ammoniaque volatil, en azote et en eau.

Le sulfate d'ammoniaque forme comme le sulfate de potasse un grand nombre de sulfates doubles; il existe un sulfate double d'ammoniaque et de soude $AzH^4O,SO^3 + NaO,SO^3 + 4HO$ et un sulfate double d'ammoniaque et de lithine.

Le sulfate d'ammoniaque s'unit au sulfate d'alumine pour former l'alun ammoniacal, c'est là son principal usage. Nous indiquerons à propos des sels de la série magnésienne un grand nombre de combinaisons doubles où entre le sulfate d'ammoniaque.

Bisulfate d'ammoniaque, $AzH^4O,HO,2SO^3$.

844. On le prépare en unissant le sulfate neutre d'ammoniaque et l'acide sulfurique concentré à équivalents égaux. Le sel cristallise facilement par refroidissement en prismes rhomboïdaux droits, un peu déliquescents. Il est soluble dans son poids d'eau, et dans l'alcool (Marignac). D'après Mitscherlich il existe un sesquisulfate isomorphe avec la combinaison correspondante de la potasse.

Sulfites d'ammoniaque.

845. Il existe deux sulfites d'ammoniaque. On obtient le bisulfite en sursaturant une solution aqueuse et refroidie d'ammoniaque par de l'acide sulfureux. En ajoutant à la dissolution un volume d'ammoniaque égal à celui que l'on avait employé, on prépare le sulfite neutre. Le refroidissement de cette liqueur donne une cristallisation de sulfite neutre AzH^4O,SO^2,HO en prismes à 6 pans à sommet hexaèdre, solubles dans leur poids d'eau froide et possédant une saveur à la fois âcre, salée et sulfureuse.

Soumis à l'action de la chaleur, ces cristaux décrépitent, perdent de l'ammoniaque et de l'eau et donnent un sublimé de bisulfite. ($AzH^4O,HO,2SO^2$). Ce sel est très-soluble dans l'eau et l'alcool.

Azotate d'ammoniaque, AzH^4O,AzO^5.

846. **Préparation et propriétés.** — On le prépare en versant un léger excès d'ammoniaque liquide dans l'acide azotique, on concentre et on laisse refroidir. On obtient ainsi de longues aiguilles flexibles can-

nelées, ou des prismes hexagonaux semblables à ceux de l'azotate de potasse.

D'une saveur piquante, légèrement déliquescent, c'est un des sels qui produisent le plus de froid en se dissolvant dans l'eau (1 partie d'eau et 1 partie de sel à 10°, donnent un mélange à —15°). Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau à 18°, et en toute proportion dans l'eau chaude.

L'azotate d'ammoniaque fond à 200° et se décompose entre 230 et 250° en eau et protoxyde d'azote (120).

En présence de la mousse de platine, l'azotate d'ammoniaque se décompose vers 170° en eau, azote et acide azotique.

L'azotate d'ammoniaque projeté dans un creuset rouge, s'enflamme subitement, parce que sa décomposition est accompagnée d'un dégagement notable de chaleur, de là le nom de *Nitrum flammans* que lui avaient donné les anciens chimistes. Il se produit une lueur jaunâtre; et il se dégage alors de l'eau, de l'azote et de l'acide hypoazotique, par suite de la décomposition du protoxyde d'azote.

Azotite d'ammoniaque AzH^4O,AzO^3.

847. **Préparation et propriétés.** — On obtient l'azotite d'ammoniaque en traitant l'azotite de plomb par le sulfate d'ammoniaque; on évapore à la température ordinaire, sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique, le sel cristallisé en aiguilles confuses, très-soluble.

La chaleur dédouble l'azotite d'ammoniaque en eau et azote

$$AzH^4O,AzO^3 = 4HO + 2Az.$$

Cette décomposition s'opère quand on chauffe la dissolution d'azotite.

L'acide sulfurique concentré produit la même décomposition. Il n'est pas nécessaire d'employer l'azotite d'ammoniaque pur pour la préparation de l'azote, on peut se servir du mélange d'azotite et d'azotate d'ammoniaque obtenu en faisant arriver dans la dissolution d'ammoniaque les vapeurs nitreuses qui se dégagent quand on chauffe un mélange d'acide azotique et d'amidon. Le mélange d'azotite de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution dégage aussi de l'azote quand on le chauffe à l'ébullition.

Phosphate d'ammoniaque neutre ($2AzH^4O,HO,PhO^5$).

848. **Préparation et propriétés.** — Ce sel correspond au phosphate de soude du commerce, à l'eau d'hydratation près; on le prépare en ver-

sant une solution d'ammoniaque en léger excès dans une solution de phosphate acide de chaux. Il se forme un précipité de phosphate tribasique de chaux ; le phosphate d'ammoniaque reste dans la liqueur. On le fait cristalliser par évaporation en ayant soin de neutraliser avant la cristallisation par un peu d'ammoniaque pour remplacer celui qui s'est dégagé pendant l'évaporation.

Il cristallise en prismes à 4 pans, inodores. Il est soluble dans 4 parties d'eau froide; l'eau chaude en dissout beaucoup plus. A la température de l'ébullition, il dégage de l'ammoniaque et se transforme peu à peu en phosphate acide d'ammoniaque $AzH^4O,2HO,PhO^5$ qui se dépose en gros cristaux transparents, inaltérables à l'air, solubles dans 5 parties d'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution concentrée et froide de phosphate d'ammoniaque neutre ou acide, la liqueur se prend en une masse de cristaux de phosphate tribasique d'ammoniaque $3(AzH^4O),PhO^5$ qui ne se décomposent partiellement en dégageant de l'ammoniaque que quand on les dessèche à l'air.

Ces sels chauffés au rouge dans un creuset de platine perdent leur ammoniaque et se transforment en acide métaphosphorique PhO^5,HO fondu (173). Toutefois cet acide retient encore un peu d'ammoniaque, qu'on lui enlève en lui ajoutant de l'acide azotique et calcinant de nouveau.

Gay Lussac s'est servi du phosphate d'ammoniaque pour rendre les étoffes moins combustibles. En général une étoffe perd de sa combustibilité quand elle a été trempée dans la dissolution d'un sel fusible et capable de fournir une matière volatile. Des sels fixes et peu fusibles ne produisent pas d'effet. Aucun sel n'empêche la destruction et la carbonisation de l'étoffe par le feu; mais l'étoffe bien imprégnée d'un sel fusible à éléments volatils, ne brûle pas avec flamme et s'éteint de suite quand on la sort du feu. Cela tient d'une part, à ce que les produits volatils du sel, mêlés avec les gaz provenant de la carbonisation de l'étoffe les rendent moins combustibles et d'autre part à ce que le sel fondu pénètre la masse carbonisée et empêche le contact de l'air et du charbon. Gay-Lussac, pour obtenir ce résultat, employait un mélange à parties égales de phosphate neutre et de sel ammoniac ou bien parties égales de borax et de sel ammoniacal. L'étoffe ne devient complétement incombustible que si elle contient, à l'état sec, un cinquième de son poids de sel.

Phosphate d'ammoniaque et de soude $NaO,AzH^4O,HO,PhO^5 + 8HO$.

849. C'est le sel de phosphore, le sel fusible de l'urine. Il existe dans ce liquide en assez grande quantité, pour qu'on puisse l'en extraire par évaporation. On le prépare en dissolvant dans deux parties d'eau 6 parties de phosphate de soude cristallisé et une partie de chlorure d'ammonium en poudre fine. On chauffe, et on filtre; la liqueur placée dans un endroit froid laisse déposer de gros cristaux prismatiques de phosphate double qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. Ce sel ne peut pas être évaporé à chaud sans perdre de l'ammoniaque, il faut donc, quand on le dissout dans l'eau bouillante pour le faire cristalliser de nouveau, ajouter de l'ammoniaque à la liqueur, jusqu'à la rendre légèrement alcaline.

Ce sel s'effleurit à l'air, et perd de l'ammoniaque en même temps que de l'eau. Calciné, il se transforme en métaphosphate de soude fusible que l'on emploie de la même manière que le borax dans les essais au chalumeau.

Phosphate d'ammoniaque et de lithine.

850. On l'obtient en grains cristallins en évaporant une dissolution concentrée d'un sel de lithine et de phosphate d'ammoniaque. La liqueur ne doit pas contenir un excès de phosphate, et il faut éviter quelle devienne acide par suite du dégagement d'ammoniaque. Il a l'aspect du phosphate ammoniaco-magnésien, mais il s'en distingue pas sa fusibilité.

Arséniate d'ammoniaque, $(2AzH^4O,AsO^5) + 2HO$.

851. On verse de l'ammoniaque dans une solution concentrée d'acide arsénique jusqu'au moment où il se forme un précipité, et l'on abandonne la liqueur avec le précipité à l'évaporation spontanée; il se transforme au bout de quelques jours en volumineux cristaux qui sont des prismes obliques à base rhombe. Ces cristaux ont une réaction alcaline; exposés à l'air, ils s'effleurissent en perdant de l'ammoniaque et se transforment en arséniate acide $AzH^4O,2HO,AsO^5$ que l'on peut également obtenir en ajoutant de l'acide arsénique à une dissolution concentrée du sel précédent; par évaporation la liqueur laisse déposer de gros octaèdres dérivant du prisme à base carrée, inaltérables à l'air.

Il existe un arséniate à 3 équivalents d'ammoniaque correspondant au phosphate tribasique et que l'on obtient de la même manière; il est peu soluble dans l'eau.

L'arséniate neutre d'ammoniaque perd de l'ammoniaque et de l'eau quand on le chauffe ; une partie de l'ammoniaque ramène l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, ou même d'arsenic. L'arséniate acide ne dégage pas d'ammoniaque, et tout son acide arsénique est ramené à l'état d'acide arsénieux.

Il existe un arséniate double d'ammoniaque et de soude $AzH^4O, NaO\ HO,AsO^5$ qui correspond au sel de phosphore et que l'on prépare de la même façon. Par évaporation il se transforme en biarséniate de soude.

Carbonates d'ammoniaque.

Deux volumes de gaz ammoniac et un volume d'acide carbonique s'unissent lentement en produisant une poudre cristalline blanche. Cette matière (AzH^3CO^2) mise au contact de l'eau, se transforme en sesquicarbonate ou même en bicarbonate d'ammoniaque avec dégagement d'ammoniaque. Les deux sels que nous venons d'indiquer sont en effet les seuls carbonates d'ammoniaque connus.

Sesquicarbonate d'ammoniaque, $2AzH^4O,HO,3CO^2 + 2HO$.

852. C'est le carbonate d'ammoniaque des pharmacies, le sel volatil d'Angleterre. On l'obtient en distillant 1 partie de carbonate de chaux avec deux parties de sel ammoniac ; il se dégage de l'ammoniaque et il se condense des croûtes blanches et cristallines de sesquicarbonate d'ammoniaque. On effectue la distillation dans une marmite en fonte surmontée d'un chapiteau en plomb qui communique avec un récipient cylindrique de même métal, que l'on refroidit par un courant continu d'eau froide.

Ce sel a une odeur ammoniacale très-prononcée, sa réaction est fortement alcaline, on peut l'obtenir cristallisé en prismes rhomboïdaux droits en le dissolvant dans de l'ammoniaque caustique à une température peu élevée et abandonnant la liqueur à elle-même.

Il est en effet plus soluble à chaud qu'à froid ainsi :

100 parties d'eau a	13°	dissolvent	25	parties de sesquicarbonate.
—	17°	—	30	—
—	32°	—	37	—
—	49°	—	50	—

Mais à cette température le sel se décompose partiellement, et de l'acide carbonique, beaucoup moins soluble que l'ammoniaque, se dégage si l'on n'opère pas en présence d'un excès d'alcali.

Les cristaux de sesquicarbonate exposés à l'air s'altèrent très-rapidement et se transforment en bicarbonate

Bicarbonate d'ammoniaque, $AzH^4O,HO,2CO^2$.

853. Le meilleur moyen de le préparer consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans une solution concentrée d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque du commerce. Il se forme dans la liqueur de larges prismes (prismes rhomboïdaux droits) qui ont la composition du bicarbonate de potasse mais qui n'en ont pas la forme cristalline. C'est une exception remarquable à cette règle de l'isomorphisme des sels correspondants de potasse et d'ammoniaque. M. H. Sainte-Claire Deville qui a constaté cette exception, pense qu'elle doit correspondre à un cas de dimorphisme non encore observé pour le bicarbonate de potasse.

Le bicarbonate d'ammoniaque est moins soluble que le sesquicarbonate. L'eau froide n'en dissout en effet que 1/8 de son poids; il est insoluble dans l'alcool.

Borates d'ammoniaque.

854. On connaît plusieurs borates d'ammoniaque. En dissolvant l'acide borique dans l'ammoniaque chaud jusqu'à neutralisation, on obtient par refroidissement le quadriborate ($AzH^4O,4BoO^3,6HO$) en prismes rhomboïdaux droits, inaltérables à l'air, solubles dans 8 parties d'eau froide. Ce quadriborate avec moins d'eau de cristallisation existe en petite quantité dans les fissures des petits cratères d'où se dégagent les vapeurs qui entraînent l'acide borique. Il est connu sous le nom de Larderellite. Ce minéral se présente sous forme de cristaux jaunâtres, en tablettes microscopiques ayant les propriétés optiques du gypse.

Si l'on dissout l'acide borique dans un excès d'ammoniaque, on obtient un biborate ($AzH^4O,HO,2BoO^3 + 3HO$) moins soluble que le précédent; si au contraire, on fait bouillir la solution du quadriborate jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'ammoniaque, on obtient une masse granuleuse d'un sexborate d'ammoniaque.

Les borates d'ammoniaque se décomposant par la chaleur en ammoniaque et acide borique peuvent être employés pour rendre les tissus incombustibles (848).

855. **Caractères des sels ammoniacaux.** — On les reconnaîtra aux caractères suivants :

Acide chlorique, perchlorique, picrique. — Pas de précipité.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc gélatineux.

Sulfate d'alumine. — Précipité blanc cristallin d'alun ammoniacal.

Chlorure de platine. — Précipité jaune de chlorure double $PtCl^2 + AzH^4Cl$, peu soluble dans l'eau et insoluble dans un mélange d'alcool et d'éther.

Acide phosphomolybdique.— Précipité jaune, insoluble dans les acides.

Enfin chauffés avec un alcali, ils dégagent de l'ammoniaque reconnaissable à son odeur.

CHAPITRE IV

SODIUM. — PRINCIPAUX COMPOSÉS. — EXTRACTION DU SEL MARIN.

Sodium, Na = 23.

856. **Préparation.** — On peut l'obtenir comme le potassium, en décomposant la soude par la pile ou par le fer, mais le procédé actuellement employé consiste à décomposer à une haute température le carbonate de soude par le charbon, dans une bouteille en fer; il se dégage du métal en vapeur et de l'oxyde de carbone ($NaO, CO^2 + 2C = 3CO + Na$), sans action l'un sur l'autre à une haute température et à la température ordinaire, mais qu'il faut rapidement séparer l'un de l'autre, parce que, s'ils refroidissaient ensemble, ils réagiraient au rouge en se détruisant mutuellement, pour donner naissance à des produits complexes et parfois détonants, que nous n'avons pas à étudier ici.

Ce mode de préparation, imaginé par Curaudeau, reçut d'abord de tels perfectionnements de Brunner, qu'il fut universellement désigné sous le nom de cet habile chimiste. Nous ne décrirons point l'appareil de Brunner, il n'a plus qu'un intérêt historique; nous dirons seulement que son récipient ne permettait pas facilement la séparation de l'oxyde de carbone et du métal : de là une grande variation dans le rendement de l'opération. M. Donny et Mareska imaginèrent, plus tard un autre récipient, employé actuellement avec quelques modifications dans la préparation de ces métaux. Mais c'est à M. H. Sainte-Claire Deville que revient l'honneur d'avoir rendu cette préparation tout à fait industrielle, en faisant connaître toutes les conditions nécessaires à sa réussite. C'est son procédé d'extraction du sodium que nous allons décrire. On peut également l'employer pour obtenir le potassium.

857. **Préparation industrielle du sodium.** — On introduit dans une bouteille en fer, que l'on place ensuite horizontalement dans un four-

neau, en la faisant reposer sur deux briques réfractaires, un mélange intime composé de :

Carbonate de soude sec.	20
Houille.	9
Craie.	3

La bouteille est munie d'un tube en fer assez court, et dont la partie qui sort du fourneau ne dépasse pas 8 à 10 millimètres (*fig.* 144.) A cette

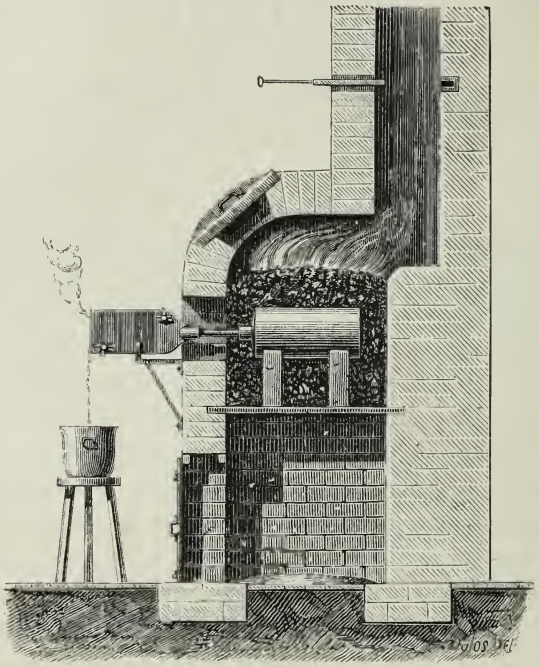


Fig. 144.

extrémité peut s'adapter un récipient en tôle, au-dessous duquel se trouve une marmite contenant un peu d'huile de schiste, dans laquelle

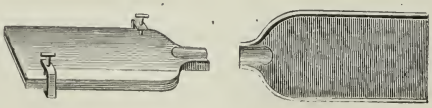


Fig 145.

coule le sodium. Ce récipient (*fig.* 145) forme une espèce de boîte rectangulaire très-aplatie, qui est terminée par un cylindre s'adaptant sur le tube en fer. Il est, comme on le voit sur la figure, composé de deux parties, l'une qui forme le corps de la boîte, et l'autre qui en est

le couvercle. On réunit ces deux parties au moyen de vis. Dans la partie opposée au tube, le récipient est ouvert dans toute sa hauteur ; c'est par cette ouverture que s'échapperont les gaz et le sodium provenant de la réaction.

La bouteille, préalablement recouverte d'un lut protecteur, est portée à une température élevée. Les gaz qui se dégagent d'abord sont très-abondants, ils brûlent avec une flamme jaune, dont l'éclat augmente beaucoup après une demi-heure de chauffe. De temps en temps on introduit une tige froide dans le tube en fer, et, quand elle se recouvre de sodium, on adapte le récipient, en le mettant de façon que sa plus grande dimension soit verticale. L'opération marche alors avec rapidité, et l'on voit bientôt le sodium couler à l'extrémité du récipient et tomber dans l'huile de la bassine. Il peut arriver que le récipient s'engorge, on le remplace alors par un autre, et l'opération continue. Le sodium qui reste attaché au récipient est détaché après le refroidissement et réuni à celui de la bassine; 1,400 grammes de mélange donnent ainsi 400 grammes de sodium brut.

Pour purifier le sodium, il suffit de le fondre sous l'huile de schiste, qui est moins volatile que les huiles de naphte ; on le coule alors dans des lingotières de fer, et on le conserve dans des vases bien clos, après l'avoir imprégné d'huile de schiste.

Le récipient est placé verticalement, pour que les gaz plus légers que la vapeur de sodium se séparent plus facilement de ce corps. Ils viennent, en effet, brûler à la partie supérieure, le sodium coule à la partie inférieure et ne se trouve en contact avec l'oxyde de carbone que par une très-petite surface. La craie est essentielle au succès de l'opération : elle empêche la masse de fondre ; elle donne d'ailleurs, ainsi que la houille, des gaz qui s'ajoutent à ceux de la réaction et qui facilitent l'entraînement du métal. Nous ajouterons que les bouteilles en fer sont remplacées aujourd'hui par des cylindres en tôle, espèces de tuyaux de poêle qu'on ferme aux deux bouts par deux rondelles de fer, dont l'une porte le tube par lequel se dégagent les gaz et le métal produit dans la réaction.

858. **Propriétés.** — Les propriétés principales du sodium sont les mêmes que celles du potassium. Toutefois, il faut remarquer qu'il est moins altérable que celui-ci. On peut, en effet, le couler dans l'air et le chauffer même bien au delà de son point de fusion sans qu'il prenne feu. Il fond à 95°,6 et bout à la température du rouge. Sa densité est 0,97. Trois parties de sodium et une partie de potassium forment un alliage

liquide à la température ordinaire et même à zéro. Ce n'est pas seulement le mélange des deux métaux qui constitue un produit plus fusible que chacun d'eux ; la même remarque peut être étendue à toutes les combinaisons correspondantes de ces deux corps : ainsi le mélange des deux chlorures de potassium et de sodium, ou des deux carbonates, etc., est notablement plus fusible que les sels isolés.

Hydrate de protoxyde de sodium (soude), NaO,HO.

859. **Préparation et propriétés.** — La préparation de la soude s'effectue comme celle de la potasse; on connaît donc la *soude à la chaux* et la *soude à l'alcool*. M. Wöhler a également indiqué un moyen facile d'obtenir la dissolution de soude pure, dont nous avons déjà parlé (649) ; il consiste à calciner l'azotate de soude avec du bioxyde de manganèse et à reprendre la matière par l'eau.

Les propriétés de la soude sont les mêmes que celles de la potasse ; il faut noter seulement que la soude se liquéfie d'abord à l'air comme la potasse, mais ne tarde pas à se dessécher et à devenir pulvérulente en se transformant en carbonate de soude, qui n'est pas déliquescent comme le carbonate de potasse.

La soude est employée aux mêmes usages que la potasse ; on s'en sert dans les laboratoires comme réactif pour précipiter les oxydes métalliques; son usage industriel consiste surtout dans la fabrication des savons durs. On peut obtenir l'oxyde de sodium anhydre comme l'oxyde anhydre de potassium. Il existe aussi un peroxyde de sodium.

Chlorure de sodium, NaCl.

860. **Propriétés.** — Le chlorure de sodium ou sel marin cristallise en cubes comme le chlorure de potassium. Si le dépôt s'effectue dans une eau tranquille, les cristaux s'accolent entre eux de manière à former des *trémies ;* ce sont des pyramides quadrangulaires, creuses, dont chaque face est constituée par une série de gradins (*fig.* 146). Le sel marin est anhydre, cependant on peut l'obtenir hydraté ($NaCl + 4HO$), en le faisant cristalliser dans une dissolution refroidie à — 12°.

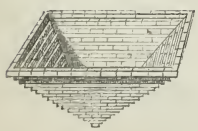


Fig. 146.

Projeté sur des charbons ardents, il décrépite avec violence. Il fond au rouge, sans décomposition.

Sa solubilité varie peu avec la température, comme on peut en juger par le tableau suivant :

TEMPÉRATURE.	QUANTITÉS DE SEL DISSOUTES DANS 100 PARTIES D'EAU.
13°,0.	35,8
16°,0.	38,9
59°,9.	37,1
109°,0.	40,4

Une eau saturée de sel marin à la température ordinaire contient environ 27 pour 100 de son poids de sel, et 29 à l'ébullition.

Le sel marin n'est pas altéré dans l'air ordinaire, à moins qu'il ne soit impur et mélangé de chlorure de calcium et de magnésium (sel gris); mais même pur, il tombe en déliquescence dans un air presque saturé d'humidité.

861. **Applications.** — Ce sel sert à la préparation du sulfate de soude et de la soude artificielle. On l'emploie pour le vernissage des poteries; l'économie domestique en consomme d'énormes quantités.

Son extraction se fait par divers procédés, qui sont indiqués à la fin de ce chapitre.

Bromure de sodium, NaBr.

862. On prépare ce sel comme le bromure de potassium. Il cristallise en cubes anhydrès à une température supérieure à 30°; mais au-dessous de cette température il donne, d'après Mitscherlich, des tables hexagonales qui contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation. Facilement soluble dans l'alcool.

Iodure de sodium, NaI.

863. On le prépare comme l'iodure de potassium. Sa dissolution, évaporée au-dessus de 50°, laisse déposer des cristaux anhydres qui sont cubiques; au-dessous de 50°, on a des tables hexagonales à 4 équivalents d'eau.

A la température de 14°, 100 parties d'eau dissolvent 173 parties de sel. L'alcool le dissout facilement. Le sel anhydre fondu à une température élevée et au contact de l'air perd un peu d'iode qui est remplacé par de l'oxygène; aussi l'iodure fondu est-il toujours fortement alcalin. Sa dissolution aqueuse concentrée dissout facilement l'iode, comme celle de l'iodure de potassium. On n'a pas étudié les composés qui se forment dans ces circonstances.

FLUORURES DE SODIUM

864. Ces composés correspondent à ceux du potassium, ils s'obtiennent de la même façon, ils sont moins solubles que ceux du potassium. Ainsi le fluorure de sodium NaFl ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans 25 fois son poids d'eau, et il n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid. Il est à peu près insoluble dans l'alcool. Il cristallise en cubes. Le fluorhydrate de fluorure, peu soluble dans l'eau froide, se dissout mieux dans l'eau bouillante. Il cristallise par refroidissement en petits cristaux rhomboédriques. La chaleur les décompose en acide fluorhydrique et fluorure neutre, sans altérer leur forme, ils perdent seulement leur transparence et deviennent laiteux.

865. **Combinaisons du fluorure de sodium.** — Le fluorure de sodium se combine avec le fluorure de silicium ($NaFl + SiFl^2$) et avec beaucoup de fluorures métalliques. Nous ne parlerons ici que du fluosilicate de soude.

866. **Fluosilicate de soude** ($NaFl + SiFl^2$). — On le prépare comme le sel de potasse, auquel il ressemble beaucoup. Quand il est humide, il paraît gélatineux comme le sel correspondant de potasse, mais sous le microscope on voit nettement qu'il est cristallisé. On a souvent utilisé cette propriété pour reconnaître la présence de la soude dans un sel de potasse. Il est plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, et cristallise par refroidissement en petits cristaux brillants, constitués par des prismes hexaèdres. Quand on le chauffe fortement, il fond et se décompose plus facilement que le sel de potasse en fluorure de silicium qui se dégage et en fluorure de sodium peu fusible, et qui se solidifie à mesure que la décomposition s'avance.

SULFURES DE SODIUM

867. Ils correspondent par leurs propriétés et leur composition aux sulfures de potassium. On les prépare de la même manière.

Si l'on fait arriver un courant d'acide sulfhydrique dans une solution concentrée de soude, marquant 36° à l'aréomètre de Baumé (lessive des savonniers), la liqueur se prend en une masse cristalline de monosulfure de sodium, que l'on sépare de l'excès de soude ou du sulfhydrate de sulfure en égouttant les cristaux que l'on redissout dans l'eau chaude. Par refroidissement on obtient de gros cristaux de monosulfure hydraté ($NaS + 9HO$).

Ces cristaux produisent beaucoup de froid en se dissolvant, ils sont solubles dans l'alcool. Leur réaction est très-alcaline.

La dissolution de sulfure de sodium est beaucoup moins altérable que celle des autres sulfures alcalins; c'est pour cela qu'on l'emploie comme réactif, de préférence aux autres sulfures, dans les laboratoires.

Le sulfure de sodium existe dans les eaux minérales sulfureuses, il sert à en préparer d'artificielles.

Le sulfhydrate de sulfure peut également cristalliser, mais il est déliquescent et très-soluble dans l'alcool.

Les autres composés des métalloïdes et du sodium sont peu importants.

SELS DE SOUDE

Chlorate de soude, NaO,ClO^5.

868. Le chlorate de soude est très-soluble, l'eau froide en dissout le 1/3 de son poids. Il est donc difficile de le séparer du chlorure de sodium quand on veut le préparer par l'action du chlore sur la soude concentrée. Le moyen le plus simple de l'obtenir consiste à saturer l'acide chlorique par le carbonate de soude et à évaporer la liqueur.

C'est la seule substance cubique qui agisse comme le quartz sur la lumière polarisée.

Hypochlorite de soude.

869. On l'obtient mélangé de chlorure de sodium en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution étendue de soude ou de carbonate de soude (2 part. de cristaux de soude pour 10 d'eau). Dans ce dernier cas, il contient en outre un peu de bicarbonate de soude. Il est plus facile de décomposer la solution de chlorure de chaux par le carbonate de soude.

Cette dissolution (liqueur de Labarraque) n'est guère plus employée aujourd'hui, elle a été remplacée comme agent de blanchiment et de désinfection par le chlorure de chaux.

Sulfate de soude, $NaO,SO^3 + 10HO$.

870. **Préparation.** — Le sulfate de soude a une importance toute particulière, parce qu'il sert à la fabrication de la soude artificielle (883). On le prépare sur une grande échelle en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique dans de grands fours dont l'intérieur est divisé en deux compartiments par un petit mur en maçonnerie. Un registre permet d'établir ou de supprimer la communication entre ces deux

compartiments. Quand le registre est levé, la flamme du foyer traverse le premier compartiment, elle va ensuite dans le second échauffer un mélange de sel et d'acide sulfurique contenu dans un grand réservoir en plomb. L'acide chlorhydrique qui se dégage est conduit dans un système de bonbonnes suivi d'une tour remplie de coke maintenu constamment humide. Le sulfate de soude qui se forme rend la masse pâ-

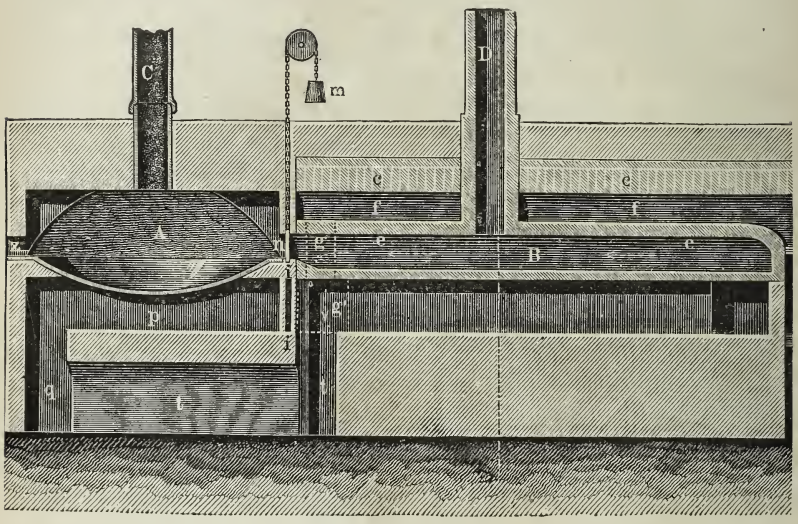


Fig. 147.

teuse; on la retire de la cuve au moyen de pelles creuses et on la porte dans le premier compartiment, où la réaction se termine. En dissolvant

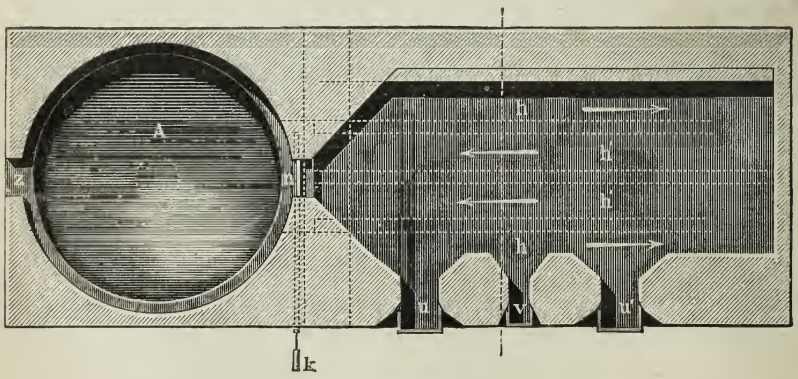


Fig. 148.

cette masse dans l'eau on obtient facilement par refroidissement des cristaux de sulfate de soude hydraté.

La condensation complète de l'acide chlorhydrique est difficile à obtenir dans la disposition que nous venons d'indiquer, parce que cet acide est mélangé aux produits gazeux de la combustion; on y arrive plus facilement avec le four que représentent les figures 147 et 148.

La cuvette A reçoit le mélange de sel et d'acide sulfurique, le gaz chlorhydrique formé s'échappe par le conduit *c* en poterie. La réaction s'achève dans un moufle fermé et chauffé extérieurement par la flamme d'un foyer. Cette flamme arrive d'abord en *f*, passe ensuite au moyen de carneaux au-dessous du moufle, et quand le registre H' est ouvert, elle chauffe d'abord le dessous de la cuvette A avant d'aller sous le moufle. Celui-ci porte une cheminée D en briques réfractaires qui conduit l'acide chlorhydrique dans les appareils de condensation.

871. **Propriétés.** — Le sulfate de soude hydraté (sel de Glauber) contient 10 équivalents d'eau ou 56 p. 100 de son poids d'eau. Il cristallise en grands prismes à 4 pans terminés par des sommets dièdres qui sont efflorescents. Sa solubilité croît rapidement avec la température jusqu'à 32°,7; à partir de ce point elle diminue faiblement jusqu'à 103°, température à laquelle la solution entre en ébullition. C'est ce qui résulte des nombres suivants, établis par Gay-Lussac.

100 parties	d'eau à 0°,0	dissolvent	5,02	de sulfate de soude anhydre.
—	17°9	—	16,73	—
—	30°,75	—	43,05	—
—	32°,7	—	50,65	—
—	33°,9	—	50,04	—
—	50°,4	—	46,82	—
—	103°,1	—	42,65	—

Lorsque la cristallisation de ce sel a lieu au-dessus de 33°, il se dépose en cristaux anhydres.

Nous avons vu que la dissolution du sulfate de soude éprouvait facilement le phénomène de la sursaturation; cette dissolution sursaturée, refroidie vers 6 à 7°, laisse souvent déposer des cristaux d'un hydrate à 7 équivalents. La liqueur n'en reste pas moins sursaturée, comme on s'en assure en y projetant un petit cristal de sulfate à 10 équivalents d'eau, qui détermine immédiatement la cristallisation en masse du sulfate dissous.

Le sulfate de soude produit du froid en se dissolvant dans l'eau, et surtout dans l'acide chlorhydrique. En mélangeant 15 parties de sulfate de soude avec 12 parties d'acide chlorhydrique du commerce, on ob-

tient un mélange réfrigérant qui produit un abaissement de température de 30° environ.

872. **État naturel.** — Le sulfate de soude existe dans l'eau de la mer. On en a trouvé des gîtes puissants en Espagne. Il forme des couches peu épaisses, qui sont interposées entre des lits d'argile imperméable et de gypse. Ce sulfate est alors hydraté, transparent, mais il s'effleurit rapidement à l'air.

On connaît aussi plusieurs sulfates naturels de soude et de chaux, de magnésie et de manganèse.

873. **Usages.** Il sert principalement à la fabrication de la soude et du verre. Le sel de Glauber est employé en médecine comme purgatif.

Bisulfate de soude $NaO,HO,2SO^3 + 2HO$.

874. Le sulfate de soude se combine avec l'acide sulfurique et forme un bisulfate qui cristallise dans une liqueur acide avec la composition représentée par la formule

$$NaO,HO,2SO^3+2HO.$$

Ce sel, chauffé avec précaution, fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis perd facilement 2 équivalents d'eau. Si l'on continue à le chauffer, on lui fait perdre le dernier équivalent d'eau, et l'on obtient le bisulfate anhydre :

$$NaO,2SO^3,$$

qui abandonne, à une température plus élevée, la moitié de son acide sulfurique à l'état anhydre (221).

Sulfite de soude, $NaO,SO^2 + 10HO$,

875. Ce sel cristallise en gros prismes obliques, qui se dissolvent dans 4 fois leur poids d'eau à 15°. Sa réaction est faiblement alcaline, sa saveur sulfureuse. Il s'effleurit à l'air et se transforme à la longue en sulfate. Lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air, il fond dans son eau de cristallisation, et il se transforme en sulfate et en sulfure :

$$4(NaO\,SO^2) = NaS + 3(NaO,SO)^3$$

Pour le préparer, on prend une dissolution concentrée de carbonate de soude, que l'on divise en 2 parties égales ; dans l'une des moitiés on fait passer un courant d'acide sulfureux, jusqu'au moment où la liqueur rougit sensiblement le papier de tournesol, et on ajoute à la liqueur

l'autre moitié de la dissolution alcaline. On évapore et on fait cristalliser le sel par refroidissement.

L'acide sulfureux en excès a d'abord transformé le carbonate de soude en bisulfite de soude, qui ne rougit pas le papier de tournesol; cet effet ne se produit que par un petit excès d'acide sulfureux en dissolution. Il convient donc d'arrêter la réaction quand il se manifeste.

D'après Muspratt, le bisulfite $NaO,HO,2SO^2$ peut être obtenu en cristaux irréguliers opaques qui perdent de l'acide sulfureux au contact de l'air; on le connaît surtout en dissolution.

876. **Usages**. Le sulfite de soude est employé, sous le nom d'*antichlore*, pour enlever aux matières blanchies par le chlore l'odeur de ce corps. On l'emploie également dans la fabrication du sucre de betteraves, pour arrêter la fermentation des pulpes qui ne peuvent être immédiatement traitées.

Hyposulfite de soude, $NaO,S^2O^2 + 5HO$.

877. Ce sel fut découvert en 1802, par Vauquelin, dans les résidus de la fabrication de la soude artificielle, où il s'était formé par l'oxydation du polysulfure de sodium existant dans ces résidus.

$$NaS^2 + 3O = NaO,S^2O^2.$$

Aujourd'hui on le prépare en faisant bouillir la dissolution de sulfite neutre, obtenue comme il a été dit plus haut, avec de la fleur de soufre, jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus de soufre. On filtre, on évapore, et par refroidissement l'hyposulfite cristallise en grands prismes rhomboïdaux.

Ce sel est inaltérable à l'air; il est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe en vases clos, il éprouve d'abord la fusion aqueuse, puis il se décompose en pentasulfure de sodium et sulfate de soude.

$$4(NaO,S^2O^2) = 3(NaO,SO^3) + NaS^5$$

L'hyposulfite de soude dissout très-facilement le chlorure d'argent; il y a production de chlorure de sodium et d'un hyposulfite double de sodium et d'argent, soluble et de plus indécomposable par les chlorures. C'est à raison de cette propriété qu'il est employé dans la photographie pour fixer les images.

Il dissout très-facilement l'oxyde de mercure; la liqueur devient alcaline; le sel qui se forme dans ces circonstances se décompose facilement en donnant du sulfure de mercure.

Azotate de soude, NaO,AzO^5.

878. **Propriétés et usages.** — L'azotate de soude cristallise en rhomboèdres qui diffèrent peu du cube ; aussi l'avait-on appelé d'abord *nitre cubique*. Sa saveur est fraîche et piquante ; il se dissout dans 3 parties d'eau froide à 16°, et dans moins de son poids à 100°. Il est fusible au-dessous du rouge, sans décomposition ; mais, au rouge, il se décompose comme l'azotate de potasse (785), avec lequel il a les plus grandes ressemblances.

Purifié, il remplace l'azotate de potasse, dans la fabrication de l'acide azotique, à cause de son prix peu élevé et de son léger équivalent (148) ; mais il ne peut malheureusement servir pour la fabrication de la poudre, parce qu'il attire facilement l'humidité de l'air ; il est même déliquescent dans une atmosphère très-humide. Mais on peut facilement le transformer en azotate de potasse. Si l'on évapore le mélange de deux dissolutions concentrées d'azotate de soude et de chlorure de potassium, il se dépose à chaud du sel marin, et il reste une liqueur riche en azotate de potasse, qui laisse déposer ce sel par refroidissement (651).

L'azotate de soude est abondant dans la nature ; nous avons dit (657) qu'on le trouvait au Pérou en bancs d'une étendue considérable ; il est mélangé en moyenne, à environ 30 p. 100 de matières terreuses, dont on le sépare en le dissolvant dans l'eau.

PHOSPHATES DE SOUDE

879. **Phosphate de soude** ($2NaO,HO,PhO^5 + 24HO$). — C'est le phosphate de soude du commerce que l'on prépare en saturant une dissolution de phosphate acide de chaux par le carbonate de soude ; il se précipite du phosphate tribasique de chaux, et il se forme du phosphate de soude qu'on retire par évaporation et refroidissement.

On l'obtient en prismes rhomboïdaux obliques, très-efflorescents, solubles dans 4 parties d'eau froide et dans 2 d'eau bouillante. Sa dissolution évaporée au-dessus de 30°, donne des cristaux qui ne renferment plus que 15 équivalents d'eau.

Sa réaction est légèrement alcaline.

Il existe en quantité notable dans l'urine ; il est employé en médecine comme laxatif.

En mélangeant ce sel avec une quantité convenable d'acide phosphorique ordinaire ou de soude (équivalent à équivalent), on obtient soit le

phosphate acide de soude $NaO, 2HO, PhO^5 + 2HO$, ou le phosphate tribasique de soude $3NaO, PhO^5 + 24HO$. Ces deux sels sont très-solubles dans l'eau : le premier serait dimorphe, d'après Mitscherlich (prisme rhomboïdal droit et octaèdre à base rectangle) ; le second s'obtient par une évaporation rapide en petites aiguilles déliées. L'acide carbonique n'altère pas le sel sec, mais il est facilement absorbé par la dissolution ; c'est pour cette raison qu'il faut l'évaporer rapidement.

880. **Pyrophosphate de soude** $2NaO, PhO^5 + 10HO$. — Quand on chauffe le phosphate de soude, il perd d'abord à 100°, 24 équivalents d'eau. Le 25e, qui est un équivalent d'eau basique (173), n'est chassé qu'au rouge. Le sel est alors transformé en pyrophosphate ; en le reprenant par l'eau et en évaporant la liqueur, on obtient par refroidissement le pyrophosphate hydraté. Ce sel n'est pas efflorescent ; il est moins soluble que le phosphate de soude ordinaire.

881. **Métaphosphate de soude** NaO, PhO^5. — On l'obtient en calcinant un mélange à équivalents égaux de phosphate de soude ordinaire et de phosphate d'ammoniaque correspondant. On obtient ainsi une matière vitreuse qui se dissout lentement dans l'eau bouillante. Ce sel, comme le précédent, précipite les sels d'argent en blanc.

Arséniate neutre de soude, $2NaO, HO, AsO^5 + 24HO$.

Ce sel correspond au phosphate de soude ordinaire ; il cristallise au-dessous de 20°, en gros cristaux qui contiennent 24 équivalents d'eau et qui sont très-efflorescents. Au-dessus de 20°, le sel ne contient que 15 équivalents d'eau d'hydratation.

On le prépare en versant dans de l'acide arsénique une solution de carbonate de soude, jusqu'à ce que la liqueur devienne un peu alcaline ; on évapore et l'on fait cristalliser. On l'emploie en médecine pour le traitement de plusieurs maladies.

On connait un arséniate de soude acide $NaO, 2HO, AsO^5 + 2HO$ et un arséniate tribasique $3NaO, AsO^5 + Aq$, mais on n'a pas obtenu jusqu'ici de pyroarséniate et de métaarséniate correspondants aux pyro et métaphosphate de soude.

CARBONATES DE SOUDE. — SOUDES

882. **Préparation des soudes**. — On désigne sous le nom de soudes, dans le commerce, des carbonates de soude plus ou moins purs que l'on extrayait autrefois exclusivement de plusieurs plantes qui croissent sur

le bord de la mer. Ces plantes contiennent une notable quantité d'oxalate de soude, que la calcination transforme en carbonate.

Les plantes sont brûlées sur le sol après avoir été séchées; on trouve après l'incinération une masse très-dure, de couleur ardoisée (parce qu'elle contient encore un peu de charbon), ordinairement riche en alcali, mais qui renferme du sel marin, du sulfate de soude, etc. : c'est la soude du commerce. Les soudes d'Espagne sont de beaucoup les plus riches. Ainsi, les soudes d'Alicante, de Carthagène et de Malaga contiennent 25 à 30 pour 100 de carbonate de soude sec.

La soude de Narbonne, qui est la meilleure des soudes françaises, contient seulement 14 pour 100 de soude. Ajoutons que les soudes de Normandie, extraites presque toutes des varechs, sont très-pauvres en soude, mais riches en sulfate de potasse et en chlorure de potassium; elles contiennent en outre de l'iodure et du bromure de potassium. C'est dans les eaux mères de ces soudes que l'iode fut découvert, et nous avons vu (359) comment on en extrait aujourd'hui presque tout le brome et l'iode employés dans le commerce.

883. **Préparation de la soude artificielle.**—Pendant la Révolution, la France, attaquée de tous côtés par l'Europe coalisée, se trouva privée des produits qu'elle achetait à l'étranger pour les besoins de son industrie et de sa défense. Les chimistes de l'époque improvisèrent alors, avec des éléments tirés du sol, des procédés qui changèrent la face des arts chimiques et préparèrent les immenses progrès qu'ils ont faits de nos jours. Le soufre, extrait jusqu'alors des solfatares de la Sicile, fut retiré des pyrites; l'alun de Rome, remplacé par celui qu'on retira des schistes pyriteux; le salpêtre, qui nous venait de l'Inde, fut préparé au moyen des azotates produits dans les vieilles murailles et dans le sol des écuries; enfin la soude, presque exclusivement empruntée à l'Espagne, fut retirée du sel marin par un procédé resté intact jusqu'ici, au milieu des transformations qu'a subies depuis l'industrie, sous l'influence des progrès scientifiques.

C'est au médecin français Leblanc qu'est due cette importante découverte; c'est par son procédé que la France prépare annuellement 90 millions de kilogrammes de soude brute, et l'Angleterre plus de 150 millions de kilogrammes.

Ce procédé consiste à transformer d'abord le chlorure de sodium en sulfate de soude par l'acide sulfurique (298), puis à décomposer le sulfate de soude, à une température élevée, par un mélange de carbonate de chaux et de charbon. De l'action mutuelle de ces corps résultent de

l'oxyde de carbone qui se dégage, du sulfure de calcium et du carbonate de soude que l'eau sépare facilement du sulfure, qui est insoluble.

La formule suivante représente donc théoriquement la réaction [1],

$$NaO,SO^3 + CaO,CO^2 + 4C = NaO,CO^2 + CaS + 4CO.$$

Mais en réalité on met une plus grande quantité de chaux et de charbon que ne l'indique cette formule. On croyait, il y a encore quelques années, que cet excès de carbonate de chaux déterminait la production d'un oxysulfure de calcium auquel on attribuait une insolubilité plus grande qu'au sulfure de calcium seul, mais l'existence d'un tel composé

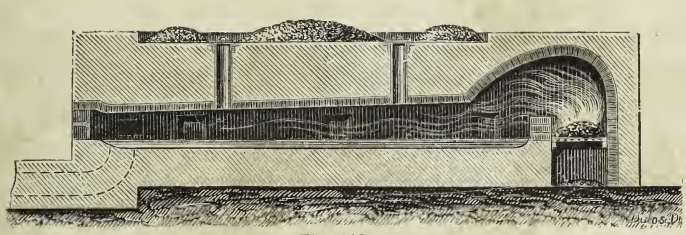


Fig. 149.

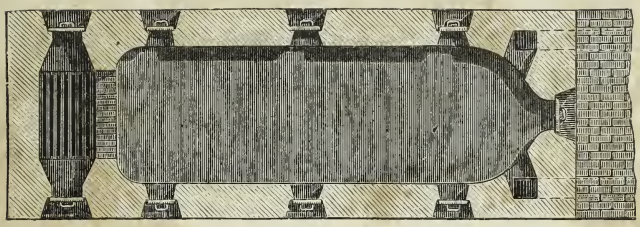


Fig. 150.

ne paraît nullement démontrée. L'excès de carbonate de chaux empêche la production du sulfure de sodium, de plus, la chaux qui en résulte se trouvant intimement mélangée au carbonate de soude, en se délitant dans l'eau, facilite l'extraction du carbonate par le lavage; elle produit en même temps une certaine quantité d'hydrate de soude qui donne à la soude brute une causticité qui est utile dans les applications qu'on

[1] Si l'on fondait l'équivalent de sulfate de soude avec l'équivalent de carbonate de chaux sans charbon, il y aurait double décomposition, et il se produirait du sulfate de chaux et du carbonate de soude, qu'on ne pourrait séparer par un lavage à l'eau, car les deux sels étant solubles, il se reproduirait entre ces deux sels un double échange

$$CaO,SO^3 + NaO,CO^2 = NaO,SO^3 + CaO,CO^2.$$

et l'on reviendrait au point de départ.

fait de ce produit. L'excès de charbon est également nécessaire, car une partie est brûlée par l'air des fourneaux.

Le mélange est introduit par deux ouvertures dans un four elliptique chauffé à la flamme, sur une sole construite en briques réfractaires (*fig.* 149 et 150). La température de la masse s'échauffe peu à peu, elle se ramollit et laisse dégager beaucoup d'oxyde de carbone. On la brasse continuellement avec des ringards en fer, jusqu'à ce que les gaz cessent de se dégager. A ce moment, on retire la matière du four et on la fait tomber dans des caisses rectangulaires en tôle, où elle se refroidit. On obtient ainsi la soude brute, qu'on peut immédiatement employer au blanchissage du linge, à la confection des savons et du verre à bouteilles. Mais, si l'on veut obtenir de la soude épurée, c'est-à-dire séparée des matières insolubles qu'elle contient (sulfure de calcium, charbon, carbonate de chaux, matières argileuses et siliceuses), on lessive la soude brute, on évapore la liqueur jusqu'à 31 à 32° de Baumé, et on laisse cristalliser. On obtient ainsi le carbonate de soude ordinaire connu dans le commerce sous le nom de cristaux de soude. Mais souvent on évapore à siccité la dissolution, en la faisant couler dans des fours à réverbère, où elle est desséchée et carbonatée par la flamme. On obtient ainsi une masse blanche, bien moins pure que les cristaux de soude, puisqu'elle contient toutes les matières restées dans l'eau mère quand on opère la cristallisation. Ces matières sont surtout du sel marin et du sulfate de soude.

Le procédé de Leblanc a l'inconvénient de perdre tout le soufre employé à la fabrication du sulfate de soude ; ce corps passe dans les marcs de soude, produits insolubles du lavage des matières qui sortent des fours à soude. Il exige aussi une grande habileté ponr obtenir un produit constamment régulier[1]. En 1777, le père Malherbe, avait proposé pour l'extraction de la soude un procédé, que M. Kopp a appliqué en grand en Angleterre en 1856, et dans lequel on régénère tout le soufre employé. En voici le principe : on chauffe un mélange de sulfate de soude, de peroxyde de fer et de charbon, ce qui donne un mélange de carbonate de soude, de sulfure double de sodium et de fer ($NaS,2FeS$) sous forme de masse compacte, pouvant se déliter à l'air et se transformer sous l'influence de l'acide carbonique en carbonate de soude soluble et en sulfure de fer insoluble qu'on sépare par des la-

[1] Le lecteur trouvera dans le traité de chimie technologique de Knapp, t. III, p. 520 des détails intéressants sur les divers essais tentés pour retirer le soufre de ces résidus encombrants, détails qui ne peuvent tenir place ici.

vages. Le sulfure de fer grillé dans des fours, donne de l'oxyde de fer qui peut servir pour des opérations ultérieures et de l'acide sulfureux que l'on envoie dans les chambres de plomb.

MM. Schlœsing et Rolland, ont rendu pratique un autre procédé dont l'idée est due à Turk, et qui consiste à transformer directement le sel marin en bicarbonate de soude, au moyen du bicarbonate d'ammoniaque. On fait arriver simultanément de l'acide carbonique et de l'ammoniaque dans une solution saturée de sel marin, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et il se précipite des petits cristaux de bicarbonate de soude, que l'on égoutte et que l'on torréfie. L'acide carbonique qui s'en dégage sert à la fabrication d'une nouvelle quantité de bicarbonate avec celui qui résulte de la décomposition d'une certaine quantité de carbonate de chaux. La chaux vive obtenue dans cette dernière opération, chauffée avec la solution de chlorhydrate d'ammoniaque, régénère l'ammoniaque nécessaire à la fabrication, qui n'emploie en théorie que du sel marin et du carbonate de chaux.

Carbonate de soude, $NaO,CO^2 + 10HO$.

884. **Propriétés.** — Les cristaux de carbonate de soude du commerce contiennent 63 pour 100 ou 10 équivalents d'eau, dans lesquels ils peuvent fondre facilement quand on les chauffe. Exposés à l'air, ils s'effleurissent et deviennent pulvérulents. Dans un air très-humide, ils perdent 5 équivalents d'eau ; dans un air sec, ils en perdent 9 et se transforment en partie, si la dessiccation est lente, en sesquicarbonate, en absorbant l'acide carbonique de l'air.

La chaleur déshydrate complétement le carbonate de soude sans le décomposer ; au rouge il éprouve la fusion ignée.

L'étude de la solubilité de ce carbonate présente des particularités du genre de celles que nous avons constatées pour le sulfate de soude (580). On en jugera d'après le tableau suivant, qui résume les expériences de M. Payen sur ce sujet.

TEMPÉRATURE.	CARBONATE DE SOUDE ($NaO,CO^2 + 10HO$) DISSOUS PAR 100 D'EAU.	POIDS DE L'EAU NÉCESSAIRE POUR DISSOUDRE 100 DE CRISTAUX.
+ 14°	60,4	165,7
+ 36°	833,0	12,0
+ 38°	1666,0	6,0
+ 104°	445,0	22,4

Aussi, en dissolvant à saturation, à 36° ou 38°, du carbonate de soude dans l'eau, on voit la liqueur se troubler lorsqu'on la chauffe vers 100°;

à cette température, les cristaux déposés ne contiennent plus qu'un équivalent d'eau.

Le carbonate de soude est insoluble dans l'alcool, la soude caustique y est au contraire notablement soluble; on utilise souvent cette propriété pour séparer ces deux corps.

Sesquicarbonate de soude ou natron, $2NaO,HO,3CO^2 + 3HO$.

885. **Origine et préparation.** — L'évaporation spontanée des petits lacs d'eaux alcalines salées de l'Égypte, de la Hongrie ou de l'Amérique, produit des incrustations cristallines de sesquicarbonate de soude mélangé de sel marin et de sulfate de soude. Autrefois c'était de ce produit qu'on extrayait une grande partie de la soude employée dans le commerce.

La formation du carbonate de soude dans ces petits lacs paraît due à une réaction du sel marin sur le carbonate calcaire qui constitue leur sol. Le carbonate de soude vient s'effleurir à l'air, en absorbant l'acide carbonique, et le chlorure de calcium déliquescent s'infiltre dans le sol. En Égypte, dans le lieu d'exploitation de ce sel, les petites sources naturelles qui dissolvent les efflorescences se réunissent dans neuf lacs, s'y concentrent spontanément et laissent déposer pendant l'été des couches extrêmement dures de natron, qu'on est obligé de briser avec des barres de fer.

Ce produit se prépare en mélangeant des équivalents égaux de carbonate ordinaire et de bicarbonate; il est tout à fait inaltérable à l'air. La chaleur le décompose facilement, comme le bicarbonate, en carbonate neutre et acide carbonique.

Bicarbonate de soude, $NaO,HO,2CO^2$.

886. **Préparation et propriétés.** — Lorsqu'on fait passer à travers une masse de cristaux de carbonate neutre de soude un courant d'acide carbonique, ce gaz est absorbé avec dégagement de chaleur; la matière se transforme en bicarbonate, en perdant 9 équivalents d'eau; aussi voit-on l'eau ruisseler de tous côtés, si l'on opère dans un appareil en verre.

Comme l'eau n'en dissout que le dixième de son poids, on l'obtiendra facilement cristallisé en faisant passer, à la température ordinaire, un courant d'acide carbonique dans une dissolution concentrée de carbonate de soude neutre.

Lorsqu'on chauffe ce sel à 100°, il perd la moitié de son acide carbonique.

Il est employé pour la fabrication de l'eau de Seltz, à raison de la grande quantité d'acide carbonique qu'il peut donner quand on le traite par un acide. 1 gramme de ce sel dégage alors 260 centimètres cubes de gaz carbonique à 0° et à $0^m,760$. On le trouve dans certaines eaux minérales, notamment dans l'eau de Vichy et dans celle de Carlsbad. On l'emploie, en médecine, dans la confection des pastilles de Vichy.

Borate de soude. (Borax.)

887. **Propriétés.** — Ce sel est anciennement connu sous le nom de borax; on le trouve dans le commerce à deux états d'hydratation différents. Le borax ordinaire, $NaO,HO,2BoO^3 + 9HO$, contient 47,2 p. 100 d'eau, et le borax octaédrique $NaO,HO,2BoO^3+4HO$ n'en contient que 30,8.

Le premier est obtenu en faisant cristalliser le borax à la température ordinaire, le second à 60° ou au-dessus. Il se dépose aussi des dissolutions sursaturées de borate de soude, comme le sulfate de soude à 7 équivalents, dans les dissolutions de sulfate de soude ordinaire (Gernez). Les deux sels fondent dans leur eau de cristallisation, puis se dessèchent en se boursouflant beaucoup. Le borax octaédrique qui se boursoufle moins, est par cette raison d'un usage plus commode. Au rouge, le borax anhydre éprouve la fusion ignée et donne naissance à une masse tansparente que l'on peut retirer en fils comme le verre. Le verre de borax dissout avec facilité les oxydes métalliques, prend des colorations variables avec chaque métal, qui permettent de les distinguer facilement entre eux. L'expérience est d'ailleurs facile à faire; on fond un peu de borax desséché dans une petite *boucle* faite en contournant l'extrémité d'un fil de platine. La flamme d'une chandelle alimentée par le chalumeau à air (483) suffit parfaitement; on ajoute à la perle transparente et incolore ainsi obtenue une quantité très-petite d'un oxyde métallique, et on fond de nouveau dans une partie convenable de la flamme. La coloration que prend la perle suffit, dans beaucoup de cas, pour indiquer la nature du métal.

Cette propriété du borax de dissoudre les oxydes nous explique son emploi; il sert surtout dans les soudures métalliques. On met le borax en poudre sur les pièces à souder, et on porte le tout au rouge; le sel, en fondant, dissout l'oxyde formé, et permet à la soudure, métal plus fusible que ceux qu'on veut réunir, de se combiner plus facilement avec

eux. L'opération ne réussirait pas si la surface des métaux était oxydée; le borax fournit donc un moyen de *décaper* leur surface à une température élevée.

888. **Préparation.** — Le borax nous venait autrefois de l'Inde, de la Chine, de la Perse et du Pérou. C'est un des produits de l'évaporation des petits lacs salés; aujourd'hui, on le prépare au moyen de l'acide borique naturel (380) et du carbonate de soude. Ordinairement on lui fait encore subir un raffinage avant de le livrer au commerce, non-seulement pour le purifier, mais pour lui donner un degré de consistance convenable par une cristallisation lente. On dissout le borax impur dans de l'eau chargée de carbonate de soude, et on introduit la dissolution dans de grands cristallisoirs entourés de paillassons ou de matières peu conductrices, afin de rendre leur refroidissement plus lent. La cristallisation peut alors durer vingt-cinq ou trente jours, au bout desquels l'eau du cristallisoir est encore à 30° environ. On peut fractionner l'opération en faisant couler l'eau quand sa température s'abaisse vers 56°. Tout le sel déposé dans la liqueur chaude est du borax octaédrique, ce qui se déposera ensuite sera le borax ordinaire.

889. **Essai du borax.** — Le borax pouvant contenir des quantités très-variables d'eau et de matières étrangères, on a cherché un moyen facile d'en faire l'essai. Celui que Gay-Lussac a proposé est d'une très-grande simplicité; il est fondé sur la différence de teinte que l'acide borique et l'acide sulfurique communiquent à la teinture de tournesol : le premier la colore en rouge pelure d'oignon, le second en rouge vineux.

On dissout à chaud 15 grammes de borax dans 50 centimètres cubes d'eau, on y verse peu à peu une dissolution d'acide sulfurique étendu; quand la saturation est à peu près achevée (ce que l'on sait par un premier essai), on laisse refroidir et on achève en versant goutte à goutte l'acide sulfurique. On retranche 3 gouttes de la quantité totale. L'expérience faite sur du borax pur a fait voir qu'il fallait cette quantité en excès pour arriver nettement au rouge vineux.

Si l'on a pris de l'acide sulfurique étendu contenant 98 grammes d'acide monohydraté par litre, 50 centimètres contiendront $4^{gr},9$ d'acide correspondant à 7^{gr} d'acide borique anhydre ($SO^3,HO = 49,2BO^3 = 70$).

SILICATES DE SOUDE

890. En dissolvant de la silice dans de la soude caustique, Fritzsche a obtenu par évaporation et par refroidissement des cristaux bien nets d'un

silicate $NaO,SiO^2,9HO$ qui se rapproche beaucoup par sa composition des cristaux de carbonate de soude. On a obtenu également un autre hydrate à 6 équivalents d'eau en petits prismes obliques rhomboïdaux. Ces deux sels à réaction très-alcaline sont très-solubles dans l'eau. On peut obtenir d'autres silicates solubles dans l'eau ; il suffit d'une partie de carbonate de soude sec pour faire entrer en fusion 3 parties de silice en donnant un verre transparent et soluble. La composition du verre ainsi obtenu est représentée sensiblement par la formule $NaO,5SiO^2$. Le verre soluble à base de soude ne diffère de ce composé que par un petit excès d'alcali qui le rend plus soluble. On l'obtient en dissolvant de la terre à infusoires (silice hydratée naturelle) dans une lessive de soude chaude, ou bien en fondant un mélange intime de 100 parties de sable fin avec 60 parties de sulfate de soude anhydre et 20 parties de charbon.

Le silicate de soude peut remplacer le silicate de potasse dans beaucoup d'applications; combiné aux silicates métalliques, il constitue les verres ordinaires. On n'a pu jusqu'ici l'employer à la fabrication du cristal, à cause de la teinte verdâtre qu'il possède toujours.

Caractères des sels de soude. — Les sels de soude se reconnaissent surtout par la coloration jaune qu'ils donnent aux flammes (analyse spectrale). Ils ne précipitent point par les carbonates solubles, caractère qu'ils ne partagent qu'avec la potasse (ou l'ammoniaque) et la lithine (si elle est en dissolution étendue). Il est d'ailleurs facile de la distinguer par le spectroscope ou de la séparer de ces corps par des réactions nettes. Supposons le mélange des trois corps à l'état de chlorures, on traitera les chlorures desséchés, par un mélange d'alcool anhydre et d'éther, qui ne dissout que le chlorure de lithium. On sépare facilement le chlorure de potassium du chlorure de sodium par le chlorure de platine en solution alcoolique, il se forme un chlorure double de platine et de potassium jaune insoluble, le sodium reste dans la liqueur qu'on évapore et qu'on calcine pour décomposer l'excès de chlorure de platine. On reprend par l'eau et on fait cristalliser le sel marin par évaporation.

Les sels de soude ne précipitent par aucun des réactifs de la potasse, l'antimoniate de potasse grenu, dissous dans l'eau froide donne dans les sels de soude un précipité cristallin, qui ne se dissout que dans 300 fois son poids d'eau (Frémy).

EXTRACTION DU SEL MARIN

891. **Sel gemme.** — On extrait le chlorure de sodium des mines de sel gemme, des sources salées qui prennent naissance dans les terrains salifères, ou des eaux de la mer. Le sel gemme forme dans la terre des amas considérables. Quand il est en roches ou en masses compactes, on l'exploite à ciel ouvert ou au moyen de galeries, comme la houille. Les blocs extraits de la mine sont réduits en poussière dans des moulins (mines de Vieliczka en Pologne et de Cardone en Catalogne).

Le sel gemme en fragments décrépite souvent, quand on le dissout dans l'eau. Cette décrépitation est due au dégagement de gaz protocarbure d'hydrogène très-condensé, qui finit par briser les parois des cavités souvent imperceptibles qui le renferment, quand l'action dissolvante de l'eau les a suffisamment amincies.

Si le sel gemme est mélangé de matières terreuses, on le purifie en le dissolvant dans l'eau et en évaporant sa dissolution. On opère souvent la dissolution dans la mine elle-même. A cet effet, on creuse un trou de sonde qui aboutit au milieu d'une masse de sel, et l'on fait descendre un long tube muni d'ouvertures à sa partie inférieure. On fait arriver de l'eau dans le trou de sonde, elle dissout le sel gemme et donne une dissolution dont les parties les plus concentrées vont au fond et pénètrent dans le tube par les ouvertures inférieures. L'eau continuant d'affluer à l'extérieur, la dissolution concentrée s'élève dans ce tube à une hauteur moindre qu'autour, à raison de la différence de densité des liquides intérieur et extérieur. On amène la dissolution concentrée et contenue dans le tube à la surface du sol, au moyen d'une pompe. Comme elle contient 27 pour 100 de sel, on peut l'évaporer à l'aide de la chaleur. On obtient ainsi du sel très-pur.

892. **Sources salées. Bâtiments de graduation.** — Les sources salées sont en général trop peu concentrées pour qu'on puisse les évaporer au feu avec profit. Il faut d'abord leur faire subir une concentration préalable par des moyens plus économiques ; on y parvient au moyen des bâtiments de graduation.

Ce sont des bâtiments en charpente, ouverts de tous côtés, qui portent à leur partie supérieure des bassins où l'on fait arriver l'eau salée ; celle-ci s'écoule par un grand nombre de petits orifices sur des fagots d'épines placés au-dessous, et, en mouillant la surface des branchages, elle

se répand sur une énorme étendue où elle subit une évaporation très-rapide, et après s'être concentrée, elle tombe dans un grand bassin creusé à la partie inférieure. On la fait remonter de nouveau dans un autre bassin supérieur, d'où elle retombe sur des fagots pour subir une nouvelle *graduation*. L'opération, répétée cinq ou six fois, donne une eau contenant 20 à 22 pour 100 de sel.

Les bâtiments de graduation ont une grande longueur (400 à 500 mètres) et une largeur de 2 à 3 mètres seulement, leur hauteur est de 10 à 15 mètres; ils sont dirigés perpendiculairement à la direction du vent le plus sec qui règne dans la contrée, afin que l'évaporation y soit plus active.

Les eaux ainsi concentrées contiennent une notable proportion de sulfate de chaux et de soude et de chlorure de magnésium, que l'eau salée a empruntés au sol qu'elle a parcouru. Si on les évapore, elles laissent déposer d'abord un sulfate double de chaux et de soude, qu'on désigne sous le nom de *schlot*. On retire ce sel à l'aide de râteaux, et quand le *schlotage* est terminé, le *salinage* commence, c'est-à-dire que du sel marin pur se dépose. On amène ce sel contre les bords de la chaudière, où il s'égoutte, et il ne reste plus qu'à le faire sécher.

On ne peut recueillir tout le sel contenu dans ces eaux, parce que le chlorure de magnésium, se concentrant dans les eaux mères, finirait, en se déposant avec le sel, par lui communiquer une amertume désagréable et le rendrait déliquescent. Il est facile d'éliminer la magnésie, comme l'a montré Berthier. On ajoute de la chaux aux eaux concentrées par la graduation ; elle déplace la magnésie qui se précipite, et forme du chlorure de calcium ; si l'eau contient une quantité suffisante de sulfate de soude (sinon on en ajoute), il se produit par double décomposition du sulfate de chaux et du chlorure de sodium ; à la température de l'ébullition le sulfate de chaux se précipite en entraînant avec lui le sulfate de soude en excès, à l'état de schlot. Il ne reste plus qu'une dissolution de sel marin pur, que l'on fait cristalliser sans avoir d'eaux mères.

893. **Extraction du sel de l'eau de mer.** — On l'extrait ordinairement par l'évaporation spontanée de l'eau de mer dans des bassins imperméables, peu profonds et très-étendus, dont l'ensemble constitue un *marais salant* ou *salin*.

Dans le midi de la France, l'eau est amenée de la mer ou des étangs salés du littoral, dans un vaste bassin qui sert de réservoir. L'eau de ce bassin s'écoule lentement à l'aide de pentes ménagées dans une série de bassins rectangulaires très-peu profonds, où elle présente à l'air une

surface d'évaporation considérable. En sortant de ces bassins, elle tombe dans un puits d'où on la fait remonter à l'aide d'appareils hydrauliques. On la conduit dans d'autres bassins, où l'évaporation se continue, et quand elle commence à déposer du sel, on la fait arriver (en l'élevant s'il est nécessaire, dans de nouveaux bassins plus petits et plus profonds, qu'on appelle *tables salantes*. La couche d'eau qui recouvre les tables à 5 à 6 centimètres d'épaisseur, et on la renouvelle à mesure qu'elle s'évapore. Le sel se dépose sur les tables en couche compacte, on l'enlève quand il est en quantité suffisante. A cet effet, on met les tables à sec, en faisant écouler l'eau mère qu'elles contiennent, et l'on enlève le sel à la pelle pour l'amonceler en tas ayant la forme de pyramides quadrangulaires, où il s'égoutte. Le chlorure de magnésium déliquescent s'infiltre peu à peu dans le sol, et l'on obtient ainsi du sel très-pur.

Voici maintenant la théorie de l'opération.

L'eau de mer présente la composition suivante :

	EAU DE L'OCÉAN.	EAU DE LA MÉDITERRANÉE.
Chlorure de sodium	25,10	27,22
— de potassium	0,50	0,70
— de magnésium	3,50	6,14
Sulfate de magnésie	5,78	7,02
— de chaux	0,15	0,15
Carbonate de magnésie	0,18	0,19
— de chaux	0,02	0,01
— de potasse	0,23	0,23
Iodures, bromures et matières organiques	traces	traces
Eau et perte	964,54	958,36
	1000,00	1000,00

Soumise à l'évaporation, elle laisse déposer en premier lieu son carbonate de chaux, puis du sulfate de chaux hydraté, quand elle marque de 15 à 18 à l'aréomètre de Baumé [1]. Ce sulfate s'est déposé complétement quand l'eau marque 25°. Cela tient à ce qu'il est insoluble dans une dissolution contenant une proportion notable de sulfate de magnésie ; c'est ce qui arrive à l'eau de mer à mesure qu'elle se concentre.

Le sel commence alors à cristalliser, mais il faut enlever l'eau mère avant que tout le sel soit déposé, pour éviter le dépôt de sels magnésiens qui se concentrent de plus en plus dans l'eau mère.

[1] Il ne se forme pas de schlot, parce que le sulfate double de chaux et de soude ne se produit que dans une eau qui contient le sulfate de soude à l'état anhydre, c'est-à-dire dans des liqueurs échauffées au delà de 33°.

894. **Traitement des eaux mères.** — Les eaux mères des marais salants étaient rejetées à la mer jusqu'à l'époque où M. Balard fit connaître des moyens pratiques d'en retirer du sulfate de soude et des sels de potasse. Nous allons les indiquer avec quelques détails, parce qu'ils nous offriront l'exemple le plus remarquable du parti que l'on peut tirer de l'étude des solubilités des sels et des doubles décompositions qui en sont la conséquence. D'ailleurs l'industrie tire de ce traitement beaucoup de chlorure de potassium qu'elle utilise dans diverses opérations.

Premier dépôt. — Les eaux mères qui sortent des tables salantes marquent environ 30° à l'aréomètre de Baumé; on peut continuer de les évaporer sur le sol, elles donnent alors un mélange de sel marin et de sulfate de magnésie; le premier se dépose par *évaporation* pendant le jour, le second par *refroidissement* pendant la nuit.

Les eaux concentrées jusqu'à 35ᴮ contiennent encore à peu près la moitié de leur sulfate de magnésie, qui se déposerait sous forme de sulfate double de magnésie et de potasse, par une évaporation subséquente. Afin de simplifier le traitement des dépôts, et pour retirer tout l'acide sulfurique de l'eau de mer sous forme de sulfate de magnésie, facile à transformer en sulfate de soude, on préfère continuer l'opération de la manière suivante : Les eaux à 35ᴮ sont conservées dans des bassins profonds, où elles cessent de s'évaporer, jusqu'à l'époque où la température est inférieure en moyenne à 6°; on les expose alors en couches minces sur des surfaces préparées, où le sulfate de magnésie, peu soluble à froid, se dépose.

Deuxième dépôt. — Ces eaux, dépouillées de la majeure partie du sulfate de magnésie, sont mises de nouveau en réserve dans des bassins profonds, et on les évapore à 40ᴮ sur le sol pendant l'été. Il se dépose par cristallisation du chlorure double de potassium et de magnésium, et les eaux mères, ne contenant plus que du chlorure de magnésium et très-peu de sels de potasse, sont rejetées.

895. **Utilisation de ces deux dépôts.** — *Premier dépôt : Mélange de sulfate de magnésie et de sel marin.* — On le dissout dans l'eau et l'on ajoute assez de sel marin pour qu'il y ait 2 équivalents de sel marin pour 1 équivalent de sulfate de magnésie. Il y a donc double décomposition, et à + 10° les 4/5 du sulfate de magnésie sont transformés en sulfate de soude. On sait tout le parti qu'on tire de ce sel pour la fabrication de la soude.

Cette opération ne peut s'effectuer que pendant les froids de l'hiver,

et c'est là, l'une des causes qui ont nui d'abord à l'extension de ces procédés. Dans ces derniers temps on est parvenu à régulariser ces opérations en utilisant le froid produit au moyen de machines où l'on évapore de l'éther ou plutôt de l'ammoniaque liquéfiée (machine Carré). On parvient ainsi, non-seulement à extraire plus fructueusement de la dissolution ci-dessus le sulfate de soude, mais il devient même possible de traiter l'eau de mer concentrée jusqu'à 28° Baumé. A ce point, nous avons vu qu'elle donnait du sel marin très-pur par évaporation à la température ordinaire; par un refroidissement vif, elle laisse, au contraire, déposer la majeure partie de l'acide sulfurique qu'elle contient à l'état de sulfate de soude [1].

Deuxième dépôt : Chlorure de magnésium et de potassium. — On expose le chlorure double de potassium et de magnésium à l'air humide, qui fait tomber le chlorure de magnésium en déliquescence. On peut aussi dissoudre les deux sels à chaud et évaporer; le sel qui se précipite d'abord est du chlorure de potassium presque pur. A la fin il se dépose un peu de chlorure double, on laisse refroidir; la plus grande partie du chlorure double cristallise, on recueille et on le traite comme il vient d'être dit. Les eaux mères ne contiennent plus que du chlorure de magnésium.

On n'a pas, jusqu'ici, trouvé d'usage à ce dernier sel, qu'on obtient abondamment dans le traitement des eaux mères.

896. **Gisement de Stassfurt.** — En 1851, on a trouvé à Stassfurt, près de Magdebourg, un gisement considérable de sel gemme qui contient en outre les divers sels que nous venons d'indiquer [2].

Comme on retire aujourd'hui de ce gisement une grande partie du chlorure de potassium employé en Europe, nous entrerons ici dans quelques détails sur la nature et la position des diverses substances que l'on y rencontre.

[1] L'eau à 28° Baumé a déjà déposé les 4/5 de son sel marin; refroidie à — 18°, elle donne en sulfate de soude les 86/100 de son acide sulfurique. Les eaux mères sont alors évaporées à feu nu, comme les eaux salées, et donnent un beau sel blanc; le salinage est terminé quand l'eau marque 36°. Par refroidissement, l'eau mère à 36°, introduite dans des bassins bétonnés, laisse déposer toute sa potasse à l'état de chlorure double de potassium et de magnésium. D'après M. Balard, 1 mètre cube d'eau à 28°, qui, sans perte, correspond à 25 mètres cubes d'eau de mer, mais qui, à cause des infiltrations produites dans le sol, correspond à 75 mètres cubes, donne 40 kilogr. de sulfate de soude anhydre, 10 kilogr. de chlorure de potassium et 120 kilogr. de sel raffiné.

[2] M. Becquerel avait constaté bien avant cette époque que les bancs supérieurs de sel gemme contenant des sels de potasse exploitables dans les mines de Vic, de Saint-Nicolas, près de Nancy, etc.

Le sel gemme constitue une couche puissante très-inclinée, à laquelle on arrive par deux puits; l'un y conduit à une profondeur de 256 mètres, l'autre à 150 mètres seulement. On arrive au sel, par le puits le plus profond, « en traversant un banc très-puissant de grès bigarré *a*, puis une couche de gypse et d'anhydrite *b*, et enfin une couche

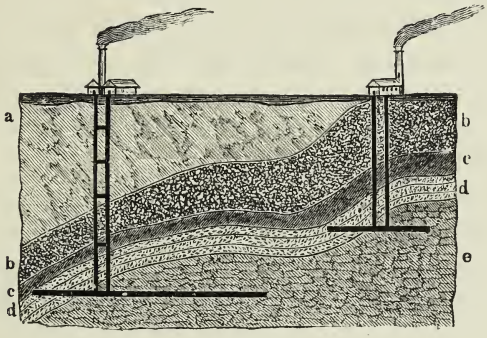


Fig. 151.

de marne *c*, qui constitue l'enveloppe du gisement salin. A partir de là, le puits pénètre dans une série de couches alternativement jaunâtres, grises et rouges *d*, qui constituent ce qu'on appelle les *sels de déblais*, et qui se trouvent directement au-dessus de la couche *e* de sel gemme proprement dite. Comme leur composition varie avec la profondeur, on a été amené à diviser la couche totale en trois régions, qui ne sont pas d'ailleurs délimitées d'une manière parfaitement nette.

« 1° Région supérieure, dite de la carnallite[1]. Cette région, dont l'épaisseur est de 21 mètres, renferme du chlorure de potassium, du chlorure de magnésium et des nodules de boracite ($MgO, BoO^5 + MgCl, HO$) parfois gros comme la tête.

« 2° Région moyenne, dite de la kilsérite, où dominent les sels sulfatés; puissance, 28 mètres environ.

« 3° Région inférieure, dite de la polyhalite, qui contient, outre le chlorure de sodium, d'autres chlorures déliquescents. »

« Au-dessous de ces couches, le puits pénètre dans le sel gemme pro-
« prement dit, dont la puissance totale est inconnue, mais est dans
« tous les cas, supérieure à 107 mètres, limite à laquelle on s'est arrêté

[1] La carnallite est un chlorure double de potassium et de magnésium hydraté, la kilsérite un sulfate naturel de magnésie (MgO, SO^3), la polyhalite un sulfate triple de potasse, de magnésie et de chaux,

« jusqu'ici dans l'exploitation. La masse saline est assez uniformément « composé de couches de 3 à 16 centimètres d'épaisseur séparés par « des lits d'anhydrite (CaO,SO^3) d'un centimètre seulement, auxquels « on a donné le nom de *Jahrringe* (anneaux annuels), en partant de « cette hypothèse que chaque couche de sel, comprise entre deux lits « d'anhydrite représente le dépôt d'une année [1]. »

Les principaux sels contenus dans les 3 couches supérieures, sulfate de magnésie et de potasse, sulfate de magnésie, chlorure double de potassium et de sodium et le chlorure de magnésium sont précisément dans l'ordre où ils se produisent dans l'évaporation continue d'une masse déterminée d'eau de mer.

On a principalement utilisé, dans le traitement *des sels de déblais*, les réactions indiquées par M. Balard, pour l'extraction des sels de potasse des dépôts des eaux mères des marais salants. On dissout ces sels à chaud, dans une quantité d'eau limitée, de manière à obtenir une dissolution marquant 32°,5 B., qui contient tout le chlorure de magnésium et de potassium, avec du sulfate de magnésie et du sel gemme. Par refroidissement, elle laisse déposer du chlorure double de magnésium et de potassium, mélangé de chlorure de sodium. On l'évapore de nouveau jusqu'à ce qu'elle marque 32°,5, et on la laisse refroidir, ce qui fournit une nouvelle quantité de chlorure de potassium.

On concentre encore jusqu'à 35° de Beaumé ; pendant cette concentration, il se dépose du sulfate de magnésie et du sulfate de magnésie et de potasse. Par refroidissement il se produit une abondante cristallisation de carnallite. L'eau mère ne retient plus alors assez de chlorure de potassium pour être utilisée avec avantage à l'extraction de ce sel.

Nous avons dit plus haut comment on séparait le chlorure de potassium du chlorure de magnésium.

[1] Traité de chimie technologique et industrielle par Knapp., p. 35.

CHAPITRE V

LITHIUM ET THALLIUM

LITHIUM Li = 7.

La lithine a été découverte, en 1817, par Arfwedson, dans le pétalite (silicate d'alumine et de lithine). Berzélius lui donna le nom de lithine pour indiquer qu'on l'avait trouvé, pour la première fois, dans un minéral, tandis que les deux autres alcalis, la potasse et la soude, seuls connus à cette époque, ont d'abord été rencontrés dans le règne végétal.

On a trouvé depuis la lithine dans un certain nombre de minéraux, tels que le triphane ou spodumen qui en contient 8 p. 100, le lepidolithe ou mica de Bohême qui en contient 3,4 p. 100, l'amblygonite 11 p. 100) etc. A l'exception du lépidolithe qui forme des montagnes entières en Bohême, les minerais contenant de la lithine sont assez rares, mais cette base n'en est pas moins très-répandue dans la nature ; on la trouve en quantités très-minimes, il est vrai, dans la plupart des micas, des feldspaths, dans les végétaux qui croissent sur les terrains formés par ces rochers, et dans les sources qui en jaillissent. On l'a même trouvée dans plusieurs météorites. C'est l'analyse spectrale qui a permis à MM. Bunsen et Kirchhoff de montrer son extrême diffusibilité dans la nature, l'analyse serait impuissante à la reconnaître en aussi petite quantité.

897. **Préparation du lithium.** — La lithine est décomposée par le courant d'une pile puissante, mais ce procédé, employé par Brandes et par Davy, ne fournit que très-peu de métal ; aussi n'est-il réellement bien connu que depuis 1855, où Bunsen et Mathiessen le préparèrent par l'électrolyse du chlorure de lithium fondu. Comme pour les métaux précédents, le pôle positif était formé d'une baguette de charbon de cornue, et le pôle négatif d'un fil de fer. Une pile de six éléments de Bunsen suffit.

La disposition suivante, due à M. Troost, permet de préparer facilement ce métal. Le chlorure est contenu dans un creuset de fonte de 12 centimètres de haut sur 52 millimètres de diamètre d'ouverture à sa partie supérieure (fig. 152).

Ce creuset est fermé à sa partie supérieure par un couvercle en fer, ajusté au tour, et qui est percé de deux ouvertures. L'une, qui a 5 millimètres, laisse passer une petite tige de fer ; un cylindre de fer, doublé à l'intérieur d'un tube de porcelaine, est ajusté dans l'autre ouverture beaucoup plus large (31 mill.). Le cylindre de fer et de porcelaine descend dans le creuset jusqu'au milieu de la hauteur. C'est dans l'axe du tube de porcelaine qu'on place le pôle positif. L'appareil est chauffé par un brûleur de Bunsen. Dans cette disposition, le chlorure projeté par le dégagement du chlore se dépose sur les parois du tube de porcelaine et retombe dans le creuset, le lithium s'accumule autour du fer. L'expérience marche régulièrement pendant plusieurs heures, on ajoute au fur et à mesure du chlorure de lithium par le tube de porcelaine pour remplacer celui qui est décomposé.

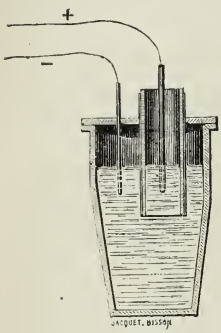


Fig. 152.

On a essayé vainement jusqu'ici de décomposer la lithine par le fer, ou le carbonate de lithine par le charbon, pour obtenir le métal comme on le fait pour le potassium.

Propriétés. — Le lithium a l'éclat de l'argent et il le conserve indéfiniment à l'air sec. Dans l'air humide, il se ternit peu à peu. Il est beaucoup plus dur que les métaux précédents ; c'est le plus léger de tous les corps solides connus ($D = 0,59$). Il fond à 180°, il ne se volatilise qu'assez difficilement au rouge. On peut le couler à l'air dans des vases de fer lorsqu'il est fondu, car il ne s'enflamme qu'au rouge. On l'étire en fils, on le lamine en lames minces comme un métal ordinaire sans qu'il s'altère sensiblement.

L'oxygène sec ne l'altère pas à la température ordinaire, mais il n'en est pas de même du chlore, du brome et de l'iode. Il se combine à chaud avec le soufre et le phosphore. Le sulfure de lithium est soluble dans l'eau qu'il colore en jaune. Le phosphure de lithium décompose l'eau en donnant du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable.

On doit éviter de mettre le lithium au contact de l'argent, de l'or et du platine ; à une température un peu élevée, il les perce en s'alliant avec

eux. Le fer bien décapé éprouve une espèce d'étamage de la part du lithium.

Il décompose l'eau à la température ordinaire sans fondre comme le sodium ; il attaque très-facilement le verre et la porcelaine à une température élevée. Les acides sulfurique et azotique l'attaquent avec violence ; le métal qui flotte à la surface de ces liquides peut alors fondre et s'enflammer.

Extraction de la lithine.

Le minéral d'où l'on retire le plus commodément la lithine est la triphylline (phosphate de protoxyde de fer, de manganèse et de lithine) qui en contient jusqu'à 8 pour 100.

On pulvérise la triphylline et on la dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. On y ajoute ensuite un peu d'acide azotique pour peroxyder le fer, et une certaine quantité de sesquichlorure de fer. La matière est évaporée à siccité, puis reprise par l'eau bouillante qui laisse le phosphate de sesquioxyde de fer, mélangé d'un excès de sesquioxyde de fer, à l'état insoluble et ne dissout que du chlorure de manganèse et des chlorures alcalins avec une trace de fer. On fait bouillir ces chlorures avec de l'acide azotique concentré jusqu'à ce que le chlore soit entièrement chassé, on évapore à siccité; les nitrates de manganèse et de fer sont détruits, il se forme du bioxyde de manganèse et du sesquioxyde de fer insolubles, le nitrate de lithine et les autres nitrates alcalins se dissolvent facilement dans l'eau. Si l'on calcine ces nitrates avec de l'acide oxalique, on les transforme en carbonates faciles à séparer, car le carbonate de lithine est peu soluble dans l'eau chaude, tandis que les carbonates de potasse et de soude s'y dissolvent en grande quantité.

On peut aussi transformer les carbonates en chlorures, et séparer par un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydre, lequel ne dissout que le chlorure de lithium.

898. — La triphylline est malheureusement assez rare. C'est ordinairement du lepidolithe qu'on extrait la lithine.

Le lepidolithe de Rosena contient d'après M. Regnault :

Silice.	52,40
Alumine..	26,80
Protoxyde de manganèse..	1,50
Potasse.	9,14
Lithine.	4,85
Acide fluorhydrique.. . .	4,40

Pour en extraire la lithine, on mélange ce minéral réduit en poudre très-fine avec le double de son poids de chaux vive, et l'on calcine le mélange à une haute température. La matière frittée est réduite en poudre, et on la fait bouillir avec un lait de chaux; on obtient ainsi une dissolution de chaux, de potasse, de lithine avec un peu d'alumine; on sature par l'acide chlorhydrique, puis on évapore; on fait cristalliser du chlorure de potassium; l'eau mère traitée par le carbonate d'ammoniaque donne un précipité d'alumine et de carbonate de chaux; la liqueur filtrée est évaporée à sec pour chasser les sels ammoniacaux; il ne reste plus qu'un mélange de chlorure alcalin et de chlorure de lithium que l'on sépare par un mélange d'alcool et d'éther (Regnault).

M. Troost prépare économiquement de grandes quantités de lithine en chauffant à une température élevée un mélange composé comme il suit :

Lépidolithe pulvérisée.	1000	grammes.
Carbonate de baryte naturel. . . .	1000	—
Sulfate de baryte naturel	500	—
Sulfate de potasse.	500	—
	2800	—

Le mélange fond facilement, et donne par refroidissement un verre transparent, surmonté d'une masse cristallisée blanche qui est composée de sulfate de baryte, de potasse et de lithine. Cette masse n'a pas d'adhérence avec le verre, il est facile d'ailleurs de la décanter du creuset au moment où le verre commence à se solidifier. En la traitant par l'eau bouillante on ne dissout que les sulfates de potasse et de lithine, le sulfate de baryte reste. En évaporant la liqueur, on obtient d'abord une cristallisation de sulfate de potasse, la lithine reste dans l'eau mère, que l'on traite par le chlorure de barium pour transformer les sulfates en chlorures alcalins et de lithine faciles à séparer.

Oxyde de lithine. — LiO.

899. **Préparation.** — On obtient l'oxyde anhydre par l'oxydation directe du métal. Le lithium est placé dans une nacelle de fer chauffée dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'oxygène sec; le métal reste brillant jusque vers 200°, et, si l'on continue à chauffer, la combinaison s'effectue avec incandescence.

On obtient encore l'oxyde anhydre en décomposant le carbonate de lithine par le charbon dans un creuset de platine.

L'oxyde de lithium, anhydre et pur, est blanc, à cassure cristalline;

il n'attaque pas le platine même au rouge blanc, et, quand ce métal est attaqué, c'est que la lithine contient de l'oxyde de rubidium.

Au contact de l'eau, l'oxyde de lithium dégage une faible quantité de chaleur; il se produit de l'hydrate (LiO, HO) soluble dans l'eau et fortement caustique. Cet hydrate est indécomposable par la chaleur; il fond au rouge, et donne par refroidissement une masse onctueuse, à cassure cristalline qui attire lentement l'humidité de l'air.

Le chlore, le soufre, et le phosphore agissent sur la lithine comme sur la potasse ; mais le fer et le charbon qui décomposent celle-ci sont sans action sur la lithine.

Chlorure de lithium. LiCl.

900. **Préparation.** — On l'obtient dans un grand état de pureté, en dissolvant le carbonate de lithine cristallisé, dans l'acide chlorhydrique.

Ordinairement, on traite les sulfates alcalins obtenus dans le traitement du lépidolithe par le chlorure de barium. Comme ces sulfates contiennent des traces de manganèse et de magnésie, il faut traiter les chlorures par de l'eau de chaux qui précipite le manganèse et la magnésie; l'excès de chaux est enlevé par l'oxalate d'ammoniaque. On évapore à siccité, ce qui détruit l'excès d'oxalate d'ammoniaque, et l'on reprend par le mélange d'éther et d'alcool anhydre ; le chlorure de lithium se dissout avec des traces de chlorure de sodium. La liqueur éthérée distillée dans une cornue donne comme résidu le chlorure de lithium que l'on obtient moins pur que par le premier procédé.

901. **Propriétés.**— Le chlorure de lithium cristallise vers 15°, en octaèdres réguliers anhydres, quand on évapore sa solution sous une cloche au dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré. Ces cristaux sont aussi déliquescents que ceux de chlorure de calcium.

A la température de 0°, le chlorure de lithium cristallise en prismes transparents qui paraissent rectangulaires, mais qui ne peuvent être mesurés. Si, en effet, on les touche avec les doigts, ou même avec un papier, ils deviennent opaques et tombent bientôt en bouillie laiteuse. Ces prismes sont formés par un hydrate LiCl + 4HO qui a la composition du sel marin hydraté, obtenu par Mitscherlich au dessous de — 10.

M. Rammelsberg a obtenu un hydrate LiCl + 2HO, en abandonnant une solution alcoolique de chlorure, au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique concentré.

La solution de chlorure de lithium évaporée à siccité laisse dégager un peu d'acide chlorhydrique; cette décomposition analogue à celle qui se produit avec le chlorure de magnésium, quoique moins complète, peut être évitée (comme pour ce dernier sel) en ajoutant à la liqueur un peu de chlorure d'ammonium. La même décomposition s'opère au contact de l'air humide, sur le chlorure fondu au rouge; elle est beaucoup plus sensible que pour les autres chlorures alcalins.

Le bromure et l'iodure de lithium sont analogues au chlorure. Il existe un fluorure neutre de lithine et un fluorhydrate de fluorure analogues aux composés correspondants des métaux alcalins.

902. **Sulfures de lithium.** — On peut obtenir avec le lithium des composés sulfurés correspondant à ceux du potassium, par des réactions toutes semblables; leurs propriétés sont les mêmes.

Sels de lithine.

903. **Sulfate de lithine.** — On l'obtient en dissolvant du carbonate de lithine dans l'acide sulfurique; sa dissolution évaporée lentement donne de beaux cristaux qui dérivent du prisme rhomboïdal oblique. Il est moins soluble à chaud qu'à la température ordinaire, et présente un maximun de solubilité au-dessous de 0. Sa saveur est fraîchement salée.

Il n'existe pas de bisulfate de lithine; mais le sulfate de lithine se combine avec les sulfates de potasse et de soude. Le sulfate double de lithine et de potasse ($LiO,SO^3 + KO,SO^3$) se forme dans l'évaporation des sulfates alcalins obtenus dans le traitement du lépidolithe de M. Troost. Il cristallise en prismes hexagonaux terminés par des pyramides comme le sulfate de potasse (prisme droit à base rhombe).

Azotate de lithine.

On le prépare en saturant l'acide azotique avec du carbonate de lithine.

Propriétés. — L'azotate de lithine cristallise à la température de 15°, au-dessus de l'acide sulfurique, en cristaux rhomboèdriques qui sont isomorphes de ceux du nitrate de soude, anhydres comme eux. Au dessous de 10°, l'azotate de lithine cristallise avec 5 équivalents d'eau en aiguilles prismatiques. Dans les deux cas, c'est un sel très-déliquescent, très-soluble dans l'eau, et susceptible de fournir des dissolutions sursaturées. Il est également très-soluble dans l'alcool.

La chaleur le décompose à la longue en lithine anhydre, mais cette décomposition s'opère très-facilement en présence du cuivre.

Phosphate de lithine.

904. On verse une solution de phosphate de soude dans une solution de sel de lithine, et on rend la liqueur légèrement alcaline avec une lessive de soude. En portant à l'ébullition, et laissant refroidir, on obtient une poudre blanche, cristalline et lourde, de phosphate tribasique de lithine, facilement soluble dans les acides étendus, peu soluble dans l'eau pure et surtout dans l'eau ammoniacale. Il faut, en effet, 2 litres d'eau pure et 4 litres d'eau ammoniacale, pour dissoudre 1 gramme de ce phosphate.

Le phosphate de lithine est très-soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, et dans les sels ammoniacaux avec lesquels il forme un phosphate amoniaco-lithique (850). C'est pour cela que dans la préparation du phosphate de lithine, on ne peut saturer le mélange du phosphate de soude ($2NaO, HO, PhO^5 + Aq$) et de sulfate de lithine $3 (LiO, SO^3)$, qui prend nécessairement une réaction acide[1], par de l'ammoniaque. Il faut nécessairement, faire réagir le phosphate tribasique de soude sur le le sel de lithine.

Carbonate de lithine.

905. Le carbonate de lithine est peu soluble dans l'eau. Un litre d'eau en dissout environ 12 grammes à toutes les températures. L'eau chargée d'acide carbonique en dissout quatre fois plus. Cette dissolution abandonnée à elle-même, perd peu à peu son gaz carbonique, et laisse déposer de petits critaux indéterminables de carbonate de lithine.

Le carbonate de lithine est d'ordinaire sous forme de poudre blanche, il fond au rouge et se décompose presque totalement par la chaleur.

On l'obtient en précipitant par le carbonate de soude, les sulfates obtenus dans le traitement du lépidolithe ; il faut bien le laver parce qu'il retient énergiquement les sels au milieu desquels il a été précipité. On le purifie en le dissolvant dans l'eau chargée d'acide carbonique et abandonnant la liqueur à elle-même. (Troost.)

Alliages de lithium.

906. M. Troost a obtenu des alliages de lithium avec le potassium et le sodium, en faisant réagir le potassium et le sodium sur le chlorure de lithium fondu à une température peu élevée. Pour augmenter la proportion de lithium contenue dans ces alliages, on les plonge dans de l'eau

[1] On a, en effet, $3LiO,SO^3 + (2NaO,HO)\ PhO^5 = 3LiO,PhO^5 + 2(NaO,SO^3) + SO^3HO$.

recouverte d'huile de naphte; le sodium ou le potassium décompose l'eau avant le lithium ; on obtient bientôt un globule riche en lithium qui vient nager à la surface de l'huile. Cette réaction montre bien que le lithium s'éloigne des métaux alcalins pour se rapprocher du magnésium.

907. **Caractères distinctifs des sels de lithine.** — Les sels de lithine communiquent à la flamme du chalumeau une couleur rouge qui donne un spectre caractéristique.

Potasse, soude, ammoniaque. — Pas de précipité.

Carbonates de potasse et de soude. — Précipité de carbonate de lithine dans des liqueurs qui ne sont pas trop étendues ou qui ne contiennent pas de sels ammoniacaux.

Sulfate d'alumine. — Pas de précipité.

Acide oxalique. — Pas de précipité.

Acide tartrique. — Pas de précipité.

THALLIUM, Tl=204.

En 1861, M. W. Crookes, examinant au spectroscope un résidu sélénifère du Harz, reconnut dans la flamme colorée par la matière de ce résidu, une raie verte qui n'appartenait à aucune des substances connues. Le nouveau corps ainsi révélé, qui se retrouva dans le soufre de Lipari et dans quelques pyrites, fut considéré par M. Crookes comme un métalloïde analogue au silicium ou au tellure.

M. Lamy reconnut le premier, en 1862, la nature métallique de cet élément. C'est à ce chimiste que nous devons l'étude de ses propriétés et celle de ses principales combinaisons.

État naturel et extraction. — Beaucoup de pyrites exploitées dans la fabrication de l'acide sulfurique contiennent un peu de thallium : on le trouve également dans quelques eaux minérales avec des traces de rubidium et de césium (eaux mères des salines de Nauheim). On le retire des dépôts des chambres de plomb, où il s'accumule en quantité considérable pendant la fabrication de l'acide sulfurique. Il s'y introduit à l'état d'oxyde, entraîné par l'acide sulfureux ; il s'y transforme partie en sulfate soluble, partie en chlorure, qui l'est peu.

On calcine d'abord des dépôts acides contenant beaucoup d'acide sulfurique, de manière à transformer les chlorures en sulfates solubles, puis on les lave à l'eau bouillante. Cette solution de sulfate de thallium est traitée par l'acide chlorhydrique qui précipite le métal à l'état de protochlorure peu soluble. Ce chlorure est décomposé par l'acide sul-

furique concentré. Le sulfate acide résultant de cette décomposition, dissous dans vingt-cinq fois son volume d'eau, est soumis à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb et le mercure contenus dans les résidus ; on filtre la liqueur, on évapore aux trois quarts pour faire cristalliser.

Pour extraire le métal du sulfate de thallium[1], on en fait une dissolution qu'on acidule, et l'on y plonge des lames de zinc pur qui se recouvrent d'une gaîne de thallium facile à enlever. Ce dépôt lavé d'abord à l'eau acidulée, puis à l'eau pure, est desséché, puis fondu dans un creuset avec un peu de cyanure de potassium.

908. **Propriétés physiques et chimiques.** — Le thallium ressemble beaucoup au plomb par ses caractères physiques. Il est très-mou, peu tenace, très-malléable. Facilement rayé par l'ongle, et peut être coupé au couteau. Sa densité est 11,862.

Il fond à 290°, et ne se volatilise qu'au rouge blanc. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Le thallium se ternit à l'air en se recouvrant d'une pellicule d'oxyde qui devient gris noirâtre à la longue, et préserve le reste du métal de l'oxydation. Il ne décompose pas l'eau à froid, mais en présence des acides étendus il donne un dégagement d'hydrogène.

Le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le silicium l'attaquent à chaud, avec dégagement de chaleur, en donnant naissance à des composés analogues à ceux du plomb.

COMBINAISON DU THALLIUM ET DE L'OXYGÈNE.

Il existe deux oxydes du thallium, le protoxyde TlO et le peroxyde TlO^3 brun ou noir, qui forme avec quelques acides des combinaisons peu stables.

909. **Protoxyde de thallium.** — On l'obtient en décomposant le sulfate de thallium par la baryte. La dissolution incolore contient l'oxyde de thallium soluble et alcalin comme la potasse. Lorsqu'on évapore cette dissolution au contact de l'air, il se forme de l'oxyde noir anhydre sur

[1] Les eaux mères du sulfate de zinc de Juliushütte près de Gozlar, contiennent d'assez grandes quantités de sulfate de thallium (1/2 gr. par litre). On y plonge à froid une lame de zinc qui précipite le cuivre, le cadmium et le thallium; ce dépôt lavé à l'eau ordinaire est ensuite traité par l'acide sulfurique très-étendu, que dissout le thallium et le cadmium avec dégagement d'hydrogène, on précipite la dissolution par l'iodure de potassium, qu'on lave par décantation (Bunsen).

L'iodure est beaucoup plus insoluble que le chlorure.

les bords du vase, au-dessus du liquide, et il se dépose dans la liqueur suffisamment concentrée, de longues aiguilles prismatiques jaunes, hydratées, qui perdent facilement leur eau, même à la température ordinaire. Cette évaporation doit se faire à l'abri du contact de l'acide carbonique qui s'unirait à l'oxyde de thallium pour former un carbonate soluble.

L'oxyde anhydre de thallium fond à 300° environ en un liquide brun, qui se prend par refroidissement en un enduit jaune semblable à la litharge, extrêmement adhérent au verre et à la porcelaine qui se trouvent alors fortement attaqués.

910. **Peroxyde de thallium** TlO^5. — En brûlant le thallium dans l'oxygène, on donne naissance à un peroxyde noir, violacé, qui ne fond qu'au rouge vif en dégageant de l'oxygène. L'oxyde TlO résultant traverse les creusets de porcelaine. Ce peroxyde est insoluble dans l'eau, il n'a aucune action sur les papiers réactifs. Au contact de l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore.

On l'obtient encore sous forme de précipité brun hydraté, quand on verse un alcali dans une dissolution de chlorure jaune, d'après la réaction suivante :

$$2(Tl^2Cl^5) + 3KO,HO = TlO^5,HO + 3(TlCl) + 3KCl + 2HO.$$

Chlorures de thallium.

Il existe plusieurs combinaisons du chlore et du thallium ; les mieux définies sont le protochlorure, le sesquichlorure et le trichlorure ; le sesquichlorure peut être envisagé comme une combinaison des deux autres.

$$2Tl^2Cl^3 = TlCl^3 + 3TlCl$$

911. **Protochlorure** TlCl. — On l'obtient en précipitant le sulfate de thallium par l'acide chlorhydrique. Précipité blanc pesant, qui se rassemble facilement au fond des vases où on le produit. Il est très-peu soluble à froid, surtout dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, plus soluble à chaud dans l'eau pure qui en dissout environ 20 grammes par litre à 100°, tandis qu'elle n'en dissout que 5 grammes à 18°. Insoluble dans l'alcool, fort peu soluble dans l'ammoniaque, et inaltérable à la lumière. Ces caractères le distinguent bien nettement du chlorure d'argent. Il fond comme lui, en un liquide qui reste translucide après refroidissement. Sa densité 7,02 le rapproche des chlorures les plus lourds (Protochlorure de mercure).

912. **Sesquichlorure** Tl^2Cl^3. — On dissout le thallium dans l'eau régale, et on chauffe la masse jusqu'à fusion et cessation de dégagement de chlore. On fait ensuite cristalliser dans l'eau qui en dissout 4 à 5 p. 100 de son poids à l'ébullition. On obtient de belles lames hexagonales jaunes par un refroidissement lent. Il éprouve une légère décomposition en se dissolvant dans l'eau ; on la prévient en ajoutant à cette eau quelques gouttes d'acide azotique ou chlorhydrique.

Fusible entre 4 et 500°, en un liquide brun foncé, qui se solidifie en une masse compacte, lourde (D = 5,9).

913. **Perchlorure** $TlCl^3$. — D'après M. Willm, l'action prolongée de l'eau régale sur le thallium fournit le perchlorure. On l'obtient en une masse de prismes volumineux de chlorure hydraté ($TlCl^3 + 2HO$) ; ils perdent de l'eau et du chlore quand on les chauffe au-dessus de 60°.

914, **Protoiodure**. — Le thallium forme avec le brome et l'iode des composés analogues aux chlorures, le protoiodure seul est important à connaître à raison de son insolubilité. C'est un composé jaune assez semblable à l'iodure de plomb, que l'on obtient en précipitant un sel soluble de thallium par l'iodure de potassium. D'après Crookes, il faut 4455 parties d'eau à 15°, et 842 parties d'eau bouillante pour en dissoudre une partie. Sa solubilité est encore plus faible en présence de l'iodure de potassium qui cependant dissout facilement la plupart des iodures métalliques.

915. **Autres composés binaires du thallium**. — Le fluorure de thallium cristallise en tables hexagonales ; le fluosilicate de thallium $TlFl.SiFl^2$ est très-soluble dans l'eau, ce qui n'a pas lieu pour le composé correspondant des métaux alcalins.

On obtient un précipité cristallin de cyanure de thallium en versant peu à peu une dissolution concentrée de cyanure de potassium dans une solution saturée de carbonate de thallium.

Sels de protoxyde de thallium.

916. **Sulfate de thallium** TlO,SO^3. — L'acide sulfurique dissout aisément le thallium à chaud. La liqueur évaporée donne de beaux cristaux anhydres, dérivant du prisme rhomboïdal droit. Il décrépite quand on le chauffe, et fond au rouge sans décomposition, en une masse vitreuse (D = 6,77).

1 litre d'eau à 18° dissout 48 grammes de sulfate de thallium, à 101°,2 il s'en dissout 191gr,5. Cette dissolution est neutre.

Le sulfate de thallium forme avec beaucoup de sulfates métalliques

les mêmes combinaisons que le sulfate de potasse (Aluns, sulfates magnésiens).

917. **Azotate de thallium.** — On l'obtient en attaquant directement le thallium par l'acide azotique, ou en saturant du carbonate de thallium par cet acide.

Il cristallise en aiguilles prismatiques d'un beau blanc mat, fusibles en une masse vitreuse transparente. Il est très-soluble surtout dans l'eau chaude.

100 parties d'eau à	18°	dissolvent	9,75	d'azotate.
—	58°	—	43,07	—
—	107°	—	580,00	—

918. **Phosphates de protoxyde de thallium.** — M. Lamy a obtenu une série de phosphates solubles, tout à fait comparable à celles que l'on obtient avec les autres métaux alcalins. Nous n'indiquerons ici que les formules de ces composés, qu'on peut former facilement par l'action des divers acides phosphoriques sur le carbonate de thallium.

Phosphate neutre	$(2TlO,HO)\,PhO^5 + HO$	Pyrophosphates..	$2TlO,PhO^5$
Phosphate acide.	$(TlO,2HO)\,PhO^5$		TlO,HO,PhO^5
Phosphate tribasique	$3TlO,PhO^5$	Métaphosphate. .	TlO,PhO^5.

Il existe aussi deux arséniates $(TlO, 2HO)\,AsO^5$ et $3TlO, AsO^5$ qui ont été obtenus par M. Willm.

919. **Carbonate de protoxyde de thallium.** — M. Lamy obtient le carbonate de thallium en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une solution d'hydrate de thallium ; on évapore la liqueur et on laisse refroidir.

Le carbonate se dépose en longues aiguilles prismatiques, aplaties, très-friables, qui sont facilement fusibles.

Il est plus soluble à chaud qu'à froid. Ainsi

100 parties d'eau à	18°	dissolvent	5,23	de carbonate anhydre.
—	62°	—	12,85	—
—	100,8°	—	22,40	—

Sels de peroxyde de thallium.

Le peroxyde de thallium se combine aux acides avec dégagement de chaleur. D'après M. Willm, qui a étudié plus particulièrement les sels de peroxyde, il existe plusieurs sulfates ; les mieux connus sont le sulfate $TlO^3, 3SO^3$ que l'on obtient en faisant bouillir un mélange

de sulfate de thallium avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de plomb ou de barium. La liqueur filtrée donne des cristaux incolores du sel précédent. En chauffant le peroxyde avec de l'acide sulfurique moyennement concentré, on obtient une dissolution qui donne par refroidissement de fines aiguilles incolores ($TlO^3, 2SO^3 + 2HO$).

Le peroxyde de thallium se dissout dans l'acide azotique et donne un sel incolore, transparent, qui se dépose d'une solution sirupeuse. Ce composé est déliquescent, décomposable par l'eau, et par une faible élévation de température.

M. Willm a également obtenu les phosphates

$$TlO^3,PhO^5 + 4HO$$
$$2TlO^3,PhO^5 + 5HO$$

et l'arséniate

$$TlO^3,AsO^5 + 4HO$$

Caractères distinctifs des sels de protoxyde de thallium. — Les carbonate, sulfate et phosphates sont solubles, ce qui les éloigne de tous les autres sels métalliques et les rapproche des sels alcalins ; ils se distinguent de ceux-ci par les réactions suivantes :

Acide chlorhydrique. — Précipité blanc caillebotté, très-peu soluble.

Iodure de potassium. — Précipité jaune insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir dans une liqueur alcaline, pas de précipité dans une liqueur neutre ou acide. (Ce qui distingue nettement le thallium du plomb).

Zinc. — Une lame de zinc précipite des dissolutions de thallium le métal en lamettes brillantes.

Les sels de peroxyde sont très-instables, on les ramène par l'action de la chaleur ou de l'acide sulfureux en sels de protoxyde.

CHAPITRE VI

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX, BARIUM, STRONTIUM, CALCIUM

CHAUX, MORTIERS, CIMENTS

920. **Division du groupe.** — On désigne sous ce nom d'alcalino-terreux le barium, le strontium et le calcium, parce que leurs oxydes, solubles dans l'eau, ont l'aspect des terres et sont alcalins au papier de tournesol.

Ils s'éloignent des alcalis par l'insolubilité de leurs carbonates et la faible solubilité de leurs sulfates. Le barium et le strontium ont entre eux des analogies aussi étroites que le chlore et le brome ; la chaux se rapproche de ces corps par beaucoup de caractères, mais s'en éloigne par d'autres. Ainsi les carbonates de baryte et de strontiane sont isomorphes de l'arragonite (carbonate de chaux cristallisé dans le système du prisme droit à base rectangle), mais on ne les a pas obtenus jusqu'ici cristallisés en rhomboèdres, comme le spath d'Islande. Par cette seconde forme de son carbonate, la chaux est isomorphe de la magnésie, de l'oxyde de zinc, du protoxyde de fer, etc. Nous devons donc considérer la chaux comme un passage entre deux groupes d'oxydes de propriétés différentes : la baryte et la strontiane d'une part, isomorphes de l'une des formes de la chaux ; la magnésie, l'oxyde de zinc, le protoxyde de fer, etc., de l'autre, isomorphes de la seconde forme de cette base.

BARIUM, Ba = 68,5

921. **Préparation.** — Le barium a été isolé par H. Davy. Plus récemment, M. R. Bunsen a pu en préparer des quantités plus appréciables, en décomposant une bouillie de chlorure de barium, faiblement

acidulée et maintenue à 100°, par la pile. L'électrode négative est formée par un fil de platine amalgamé. Il se recouvre d'un amalgame solide, cristallin, blanc d'argent, que l'on décompose en le distillant dans une nacelle de charbon, chauffée dans un tube de porcelaine au milieu d'une atmosphère d'hydrogène. Le barium reste alors dans la nacelle sous forme de masse boursouflée dont les cavités offrent souvent l'éclat et la couleur blanche de l'argent. Ce métal est facilement oxydable, il décompose l'eau à la température ordinaire.

OXYDES.

Le barium s'unit en deux proportions à l'oxygène et donne deux oxydes importants : la baryte et le bioxyde de barium.

Baryte, BaO

922. **Préparation.** 1° *Baryte anhydre.* — On calcine au rouge de l'azotate de baryte dans une cornue de porcelaine, il commence par fondre et se décompose ensuite en oxygène et acide hypoazotique, qui se dégagent en faisant boursoufler la masse fondue. Quand le dégagement de gaz a cessé, il reste dans la cornue une masse grise et poreuse, qui est de la baryte anhydre qu'on ne peut retirer qu'en brisant la cornue. On l'enferme de suite dans des flacons bien bouchés, car elle absorbe rapidement l'humidité et l'acide carbonique de l'air.

2° *Baryte hydratée.* — Si l'on veut avoir seulement de la baryte hydratée, on chauffe, dans une cornue placée dans un fourneau à réverbère, un mélange intime de 10 parties de carbonate de baryte naturel pulvérisé et de 1 partie de charbon fin. Le carbonate de baryte est décomposé par le charbon en baryte et oxyde de carbone ($BaO,CO^2 + C = BaO + 2CO$). On est donc averti que l'opération est terminée, quand le gaz cesse de se dégager. On fait tomber la matière pulvérulente (mélange de baryte et de charbon en excès) dans un vase contenant de l'eau bouillante, qui dissout la baryte en l'hydratant. On filtre et on laisse refroidir dans des vases bouchés, où l'hydrate de baryte cristallisé, $BaO,10HO$, se dépose; l'eau bouillante dissout en effet la moitié de son poids de baryte hydratée, et la dixième partie seulement à la température ordinaire.

On obtenait autrefois cet hydrate en faisant bouillir une dissolution concentrée de sulfure de barium avec de l'oxyde noir de cuivre; il se produisait du sulfure de cuivre insoluble et de la baryte hydratée, qui cristallisait par refroidissement.

923. **Propriétés.** — Substance terreuse d'un blanc grisâtre, d'une saveur caustique, douée d'une réaction alcaline. Sa densité est égale à 4 ; la densité des matières terreuses alors connues est beaucoup plus faible (2 environ) ; aussi Scheele, à qui nous devons sa découverte, lui avait-il donné le nom de *terre pesante*. On retrouve cette grande densité dans les composés naturels de la baryte, et ce caractère suffit souvent pour les faire reconnaître.

La baryte développe beaucoup de chaleur en s'unissant à l'eau. On le démontre en la mêlant en poudre grossière avec le 1/9 de son poids d'eau ; la combinaison a lieu avec un tel dégagement de chaleur, que la masse peut devenir incandescente et se fondre. Le plus souvent, on fait l'expérience en versant de l'eau sur quelques morceaux de baryte ; une grande partie du liquide est réduite en vapeurs par la chaleur dégagée, la baryte se transforme en hydrate et tombe en poussière, si la quantité d'eau employée n'est pas trop considérable.

Avec l'acide sulfurique la combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur plus considérable encore. Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur un morceau de baryte caustique, elle devient incandescente ; il se dégage alors d'abondantes et épaisses fumées d'acide sulfurique.

L'hydrate de baryte fortement chauffé perd 8 équivalents d'eau, l'hydrate BaO,HO étant indécomposable par la chaleur. Comme la baryte anhydre, on le conserve à l'abri du contact de l'air, parce qu'il en absorbe l'acide carbonique. Aussi sa dissolution exposée à l'air se trouble rapidement, à raison de l'insolubilité du carbonate de baryte formé.

Bioxyde de barium, BaO^2

924. La baryte anhydre chauffée vers 300° ou 400° absorbe facilement l'oxygène. Le bioxyde formé cède son oxygène à la température du rouge. Nous avons vu comment M. Boussingault avait utilisé cette propriété pour extraire l'oxygène de l'air (72).

Ce corps a, comme la baryte, l'aspect d'une terre grisâtre, on l'en distingue facilement en le mettant dans l'eau ; il s'y délite en formant un hydrate blanc qui est très-peu soluble, sans dégager sensiblement de chaleur.

On utilise ce corps dans la préparation de l'eau oxygénée (107), dans la préparation de l'oxygène actif de M. Houzeau (115).

Composés binaires du barium

925. **Chlorure de barium.** — En traitant la dissolution de sulfure par l'acide chlorhydrique, on chasse l'hydrogène sulfuré, et l'on obtient par refroidissement des tables hexagonales de chlorure de barium hydraté, BaCl,2HO. Le chlorure de barium est, en effet, moins soluble à froid qu'à chaud. A 15°, 100 parties d'eau dissolvent 43,5 parties de chlorure hydraté; à l'ébullition, c'est-à-dire à 104°,4, la même quantité d'eau en dissout 70,3 parties.

Ce sel est bien moins soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique et dans l'alcool, qui n'en dissout que 1/400 de son poids.

La chaleur lui fait perdre ses deux équivalents d'eau; il fond alors au rouge en un liquide transparent, sans éprouver de décomposition sensible. Sa saveur est caustique et désagréable.

Il est employé, dans les laboratoires, comme réactif de l'acide sulfurique.

926. **Bromure de barium.** — Il est très-soluble dans l'eau; il cristallise avec 2 équivalents d'eau comme le précédent. Il est soluble dans l'alcool concentré, ce qui permet de le séparer du précédent.

927. **Iodure de barium.** — Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il cristallise en fines aiguilles. Sa solution s'altère à l'air, un peu d'iode qui brunit la liqueur se trouve mis en liberté.

On les prépare en saturant les acides bromhydrique et iodhydrique par la baryte.

928. **Fluorure de barium.** — On l'obtient sous forme d'un précipité blanc floconneux quand on traite un composé soluble de barium par un fluorure alcalin, il est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout dans les acides fluorhydrique, chlorhydrique et azotique.

Il se combine avec le chlorure de barium en donnant un sel peu soluble qui se dépose en cristaux grenus que l'eau décompose partiellement.

L'hydrofluosilicate de baryte (fluorure double de barium et de silicium) s'obtient en fines aiguilles qui se forment après quelque temps lorsqu'on verse de l'acide hydrofluosilicique dans une solution chaude de chlorure de barium. Ce sel est un peu plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; il cristallise par refroidissement.

929. **Sulfure de barium.** — On chauffe au bon rouge, dans un creuset fermé, un mélange de 5 parties de sulfate de baryte et de 1 partie

de charbon; il se forme du sulfure de barium qu'on sépare par l'eau de l'excès de charbon et du sulfate de baryte non décomposé.

Cette solution évaporée donne des lames blanches et soyeuses de sulfure de barium hydraté ($BaS+6HO$). Elle est très-altérable à l'air, ordinairement elle est colorée en jaune par un peu de polysulfure.

Il existe un *sulfhydrate de sulfure de barium*, que l'on peut obtenir en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution de sulfure. Il cristallise en prismes incolores à 4 pans, peu solubles dans l'alcool.

On a signalé l'existence d'un *pentasulfure de barium*. Par ces composés, le barium se rapproche donc des métaux alcalins.

SELS DE BARYTE.

930. **Chlorate de baryte.** — Ce sel qui peut servir à préparer tous les chlorates par l'intermédiaire des sulfates solubles, s'obtient facilement en décomposant le chlorate de potasse par un petit excès d'acide hydrofluosilicique et saturant ensuite la liqueur filtrée par la baryte. En évaporant la liqueur on obtient le sel en prismes rhomboïdaux obliques, solubles dans 4 fois leur poids d'eau froide et dans moins d'eau chaude. Ils contiennent un équivalent d'eau qui est chassé à 120°. La chaleur le décompose ensuite en chlorure de barium et oxygène, sans production de perchlorate.

Le *bromate de baryte* et surtout l'*iodate de baryte* sont beaucoup moins solubles dans l'eau que le chlorate. L'iodate de baryte exige 1,750 fois son poids d'eau à 15° pour se dissoudre, et 600 fois à 100°. On le prépare par double décomposition en mélangeant deux dissolutions d'iodate de potasse et d'azotate de baryte.

931. **Sulfate de baryte.** — Le sulfate de baryte naturel est très-commun, on le trouve dans tous les filons métalliques. Sa densité varie de 4,3 à 4,5 ; de là son nom de *spath pesant*. Le sulfate de baryte artificiel est aussi très-dense, il est toujours amorphe. Son insolubilité absolue dans les acides étendus permet facilement de reconnaître et de doser, au moyen du chlorure de barium, des traces d'acide sulfurique dans une liqueur.

932. **Hyposulfate de baryte.** — BaO,S^2O^5+2HO. On l'obtient en grands cristaux transparents et très-solubles, en précipitant l'hyposulfate de manganèse par le sulfure de barium et évaporant la dissolution. Ce sel se dissout dans 1 partie d'eau bouillante environ et dans 4 parties d'eau à 18°. Si l'on soumet à l'évaporation spontanée une dis-

solution étendue d'hyposulfate de baryte, il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, contenant 4 équivalents d'eau d'hydratation qui s'effleurissent à l'air et deviennent opaques.

Soumis à l'action de la chaleur, ils se décomposent en donnant principalement du sulfate de baryte et de l'acide sulfureux.

Tous les acides de la série thionique donnent avec la baryte des sels solubles.

933. **Sulfite de baryte.** — On l'obtient par double décomposition en poudre blanche anhydre insoluble, inaltérable à l'air. Se dissout à chaud dans une dissolution d'acide sulfureux qui abandonne par refroidissement des petits prismes hexagonaux. Chauffé en vases clos, l'eau le dédouble en sulfate et en sulfure de barium.

934. **Hyposulfite de baryte.** — Précipité blanc cristallin qui se produit quand on mélange des dissolutions un peu concentrées d'hyposulfite de soude et d'acétate de baryte.

935. **Azotate de baryte,** BaO,AzO^5. — La dissolution de sulfure de barium, traitée par l'acide azotique *étendu*, donne de l'azotate de baryte et de l'acide sulfhydrique. On évapore la liqueur, elle laisse déposer le sel anhydre en octaèdres réguliers transparents ou opaques (comme ceux de nitrate de plomb). Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. Ainsi d'après Gay-Lussac, 1 partie de sel exige pour se dissoudre 20 parties d'eau à 0°, 12,5 à 15° et 2,8 parties à 101°. Insoluble dans l'acide nitrique concentré et dans l'alcool.

On peut aussi le préparer en attaquant le carbonate de baryte naturel par l'acide azotique étendu, mais il faut alors faire cristalliser plusieurs fois le sel obtenu pour l'obtenir pur.

On emploie le nitrate de baryte pour la préparation de la baryte, ou dans les feux d'artifices pour produire des feux verts.

936. **Azotite de baryte.** — La calcination ménagée de l'azotate de baryte, donne de l'azotite de baryte, mélangé de baryte et d'azotate de baryte. On dissout dans l'eau et on fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter la baryte, on reprend ensuite le produit évaporé par l'alcool bouillant qui ne dissout pas l'azotate de baryte.

On peut aussi le préparer en recevant dans de la baryte les vapeurs nitreuses et reprenant par une petite quantité d'eau froide, qui laisse presque tout le nitrate de baryte; ou bien en faisant passer un courant de bioxyde d'azote sur du bioxyde de barium (132).

937. **Phosphates de baryte.** — On connaît trois phosphates ordinaires de baryte :

1° Le phosphate ($3BaO,PhO^5$) que l'on obtient par double décomposition au moyen du phosphate tribasique de soude et d'un sel de barium. Poudre grenue, lourde, insoluble dans l'eau.

2° Le phosphate ($2BaO,HO,PhO^5$), obtenu en précipitant le phosphate d'ammoniaque correspondant par un excès de chlorure de barium, il se dépose en écailles cristallines à peu près insolubles dans l'eau pure, un peu plus solubles dans les sels ammoniacaux et le chlorure de barium.

Ces deux phosphates sont solubles dans l'acide nitrique étendu.

3° Le phosphate $BaO,2HO,PhO^5$, que l'on obtient en dissolvant les précédents dans l'acide phosphorique ordinaire. On obtient ainsi un précipité cristallin décomposable par l'eau. L'alcool ajouté à la dissolution acide de ce sel, donne un précipité blanc de phosphate sesquibasique de baryte $3BaO,2PhO^5 + Aq$.

Le phosphate de baryte peut se combiner à l'azotate de baryte, mais cette combinaison insoluble est détruite par le lavage à l'eau bouillante.

Il existe des pyrophosphates et un métaphosphate de baryte qui ont peu d'intérêt.

938. **Hypophosphite de barium** $BaO,2HO,PhO + HO$. — En faisant bouillir du phosphore avec de la baryte ou du sulfure de barium, on obtient l'hypophosphite de barium en dissolution. On évapore la dissolution et on la mélange avec de l'alcool jusqu'à ce qu'un trouble commence à se manifester; le sel cristallise par refroidissement en beaux prismes d'un éclat nacré, inaltérables à l'air. Ce sel peut servir à préparer tous les autres hypophosphites.

939. **Carbonate de baryte (withérite).** — On trouve dans la nature le carbonate de baryte cristallisé, dans le système du prisme droit à base rectangle; sa densité considérable, égale à 4, 3, le distingue de tous les minéraux qui ont comme lui l'aspect pierreux. On le trouve assez abondamment en Angleterre. La chaleur ne le décompose pas. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique; les acides l'attaquent facilement. Aussi M. Kuhlmann l'a-t-il utilisé pour arrêter complétement les vapeurs d'acide chlorhydrique qui se dégagent dans la préparation du sulfate de soude et que l'eau n'a pas condensées. On obtient ainsi du chlorure de barium et de l'acide carbonique qui se dégage. Le carbonate de baryte artificiel a peu d'intérêt; cependant on commence à l'utiliser dans la fabrication du verre; comme il est insoluble, on le prépare en décomposant le sulfure de barium par le carbonate de soude.

INDUSTRIE DE LA BARYTE.

L'industrie des sels de baryte a pris, dans ces dernières années, une extension assez considérable, grâce aux travaux importants de M. Kuhlmann. Comme les procédés imaginés par ce savant sont fondés sur des réactions simples et intéressantes, nous les décrirons ici d'une manière succincte.

940. **Préparation du chlorure de barium.** — Nous avons dit que l'on pouvait préparer ce chlorure en condensant les vapeurs d'acide chlorhydrique par le carbonate naturel de baryte; on peut aussi l'obtenir en utilisant les résidus de la préparation du chlore.

On chauffe dans un four à réverbère du sulfate de baryte naturel, du chlorure de manganèse provenant de la préparation du chlore et du charbon; on obtient du chlorure de barium, du sulfure de manganèse, et il se dégage de l'oxyde de carbone :

$$BaO,SO^3 + MnCl + 4C = BaCl + MnS + 4CO.$$

Le sulfure de manganèse étant insoluble dans l'eau, on le sépare du chlorure, qui y est soluble, en traitant la masse par ce liquide.

941. **Transformation du chlorure en azotate et en sulfate.** — On fait dissoudre ensemble du chlorure de barium et de l'azotate de soude, et l'on évapore à chaud; il y a double décomposition, dépôt de sel marin, et il se forme de l'azotate de baryte qui cristallise par refroidissement. Pour obtenir le sulfate de baryte, on traite la dissolution de chlorure par l'acide sulfurique dilué, qui régénère l'acide chlorhydrique. Ce sulfate de baryte artificiel se fabrique aujourd'hui en quantité considérable. On l'utilise dans la fabrication des papiers de tenture et des cartons glacés; son opacité, son inaltérabilité sous l'influence des agents atmosphériques et l'économie de son prix le font employer avec avantage dans la peinture à la détrempe.

942. **Caractères distinctifs des sels de baryte.** — *Potasse* et *ammoniaque*. Pas de précipité dans des dissolutions suffisamment étendues.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate de baryte.

Acide sulfurique et sulfates. — Précipité blanc, insoluble dans les acides.

Acide hydrofluosilicique. — Précipité blanc cristallin.

Acide oxalique. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Les sels de baryte colorent les flammes en jaune verdâtre, et le spectre de cette flamme assez complexe est caractéristique.

Stron.ium, St = 43,75

943. Le strontium est mieux connu que le barium; c'est un métal d'un jaune pâle, très-oxydable, dont la pesanteur spécifique est 2,5. M. Matthiessen l'a préparé en décomposant par la pile un mélange de chlorure de strontium et de chlorhydrate d'ammoniaque fondu.

944. **Strontiane** StO. — La strontiane a les mêmes propriétés que la baryte, on la prépare de la même manière, c'est-à-dire en calcinant l'azotate de strontiane ou bien encore en chauffant au rouge-blanc, un mélange de carbonate de strontiane et de charbon. On sépare l'excès de charbon par l'eau qui dissout la strontiane, surtout à chaud.

Une partie de strontiane hydratée (StO + 10 HO) se dissout dans 52 parties d'eau à 15° et dans 2,4 parties d'eau bouillante. Une faible chaleur la ramène à l'état d'hydrate StO, HO, indécomposable aux températures les plus élevées.

945. **Bioxyde de strontium.** — On ne peut pas le préparer directement comme le bioxyde de barium; on ne le connaît qu'à l'état d'hydrate, obtenu en versant de l'eau oxygénée dans une dissolution de strontiane.

946. **Chlorure de strontium.** — On le prépare en traitant le carbonate ou le sulfure par l'acide chlorhydrique. Il cristallise en longues aiguilles, qui retiennent 6 équivalents d'eau. Il se dissout dans 1 fois 1/2 son poids d'eau à 15° et dans les 4/5 de son poids d'eau bouillante; dans 24 parties d'alcool à 15° et 19 parties à l'ébullition. On peut donc le séparer en grande partie du chlorure de barium, beaucoup moins soluble. La dissolution alcoolique de chlorure de strontium brûle avec une belle flamme pourpre, ce qui permet de reconnaître le chlorure de strontium et de le distinguer du chlorure de barium, qui colore à peine la flamme de l'alcool à raison de sa faible solubilité.

Le chlorure de strontium est à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

La chaleur le déshydrate complétement; le chlorure anhydre fond vers le rouge; il faut le fondre avec un peu de sel ammoniac si l'on veut éviter qu'il ne se produise un peu de strontiane au contact de l'air.

947. **Autres composés binaires.** — Le *bromure de strontium* cristal-

lise aussi avec 6 équivalents d'eau ; encore plus soluble que le chlorure dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool

La chaleur le déshydrate et le fond.

L'*iodure de strontium* est encore plus soluble que les précédents. Si on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en strontiane, et l'iode se dégage.

Le *fluorure de strontium* est insoluble dans l'acide fluorhydrique, ce qui le distingue du fluorure de barium.

L'*hydrofluosilicate de strontium* est soluble dans l'eau et surtout dans un excès d'acide, ce qui permet de distinguer les dissolutions de strontiane de celles de baryte, qui donnent un précipité insoluble d'hydrofluosilicate de baryte quand on les traite par l'acide hydrofluosilicique. On l'obtient cristallisé en prismes courts en évaporant sa solution acide.

Les *sulfures de strontium* correspondent à ceux du barium.

Sels de strontiane

948. Le *chlorate* et le *perchlorate* de strontiane s'obtiennent en saturant les acides chlorique et perchlorique par le carbonate de strontiane. Ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *bromate* et l'*iodate de strontiane* sont beaucoup moins solubles dans l'eau. Tous ces sels peuvent être facilement obtenus cristallisés.

949. **Sulfate de strontiane** SrO, SO^3. — C'est la *strontiane sulfatée*, que l'on trouve cristallisée en beaux prismes rhomboïdaux droits, dans les solfatares de Sicile, ou en masses arrondies dans les gisements de plâtre. Sa densité est 3,89 ; il est extrêmement peu soluble dans l'eau qui n'en dissout que 2 à 3 dix millièmes. Il est encore moins soluble dans l'eau acidulée. Une dissolution de sulfate de strontiane précipite par les sels de baryte.

950. **Carbonate de strontiane** SrO, CO^2. — C'est la *strontiane carbonatée ou strontianite*, que l'on a trouvée d'abord en Écosse, près du cap Strontian. On l'avait confondue avec son isomorphe la *withérite* (carbonate de barite). Ce fut Crawford qui y découvrit une base particulière en 1790.

Prismes rhomboïdaux droits, d'une densité égale à 3,605 ; un peu soluble dans l'eau, qui en dissout $\frac{1}{1500}$ à l'ébullition. Beaucoup plus soluble dans l'acide carbonique. Difficilement décomposable par la chaleur, mais se décompose facilement en présence du charbon.

On l'a rencontré en dissolution dans quelques eaux de sources.

951. **Nitrate de strontiane.** — Il cristallise en octaèdes réguliers

anhydres par le refroidissement lent d'une solution saturée à chaud. Il est soluble dans 5 parties d'eau froide et dans 1/2 partie d'eau bouillante. Insoluble dans l'alcool. Une solution saturée à 20°, refroidie au-dessous de zéro, donne des cristaux contenant 5 équivalents d'eau, qui sont efflorescents à l'air. — On l'emploie dans la pyrotechnie pour obtenir des feux rouges.

Les *phosphates* et *arséniates de strontiane* ressemblent à ceux de barite.

Le *borate* et le *silicate* de strontiane ont été peu étudiés.

952. **Caractère distinctifs des sels de strantiane.** — *Potasse* et *ammoniaque*. Pas de précipité dans les dissolutions suffisamment étendues.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate de strontiane.

Acide sulfurique et sulfates. — Précipité blanc, très peu soluble dans l'eau et les acides.

Acide hydrofluosilicique. — Pas de précipité.

Acide oxalique et bioxalate de potasse. — Les dissolutions étendues sont précipitées au bout de quelque temps. En présence de l'ammoniaque, précipité instantané.

Les sels de strontiane colorent les flammes en rouge carmin.

Pour séparer la baryte de la strontiane on a recours à l'acide hydrofluosilicique ou au chromate de potasse qui précipite complètement la baryte de ses dissolutions *neutres;* tandis que chromate de strontiane est soluble. On utilise aussi quelquefois la grande différence de solubilité des deux chlorures anhydres dans l'alcool absolu. Le chlorure de strontium est beaucoup plus soluble que celui de barium.

CALCIUM, Ca = 20

953. **Préparation.** — Davy isola le calcium en décomposant la chaux par la pile en présence du mercure. En distillant l'amalgame, il obtint un petit globule d'un blanc d'argent, extrêmement combustible et brûlant avec un vif éclat. MM. Bunsen et Mathiessen ont préparé depuis ce métal en décomposant le chlorure par la pile; ils l'ont obtenu aussi en quantité plus appréciable et ont pu en étudier les principales propriétés. MM. Liès-Bodart et Jodin ont aussi obtenu ce métal en fondant dans un tube de fer bien fermé un mélange d'iodure de calcium et de sodium. Le tube étant fermé, on chauffe jusqu'au rouge, il se produit de l'iodure de sodium et du calcium.

M. Caron prépare ce métal en chauffant dans un creuset un mélange de 300gr de chlorure de calcium fondu, 400gr de zinc grenaillé et 100gr

de sodium en menus morceaux. On arrête l'opération quand le zinc commence à se volatiliser. On trouve alors dans le creuset un culot métallique très-fragile, à cassure brillante, renfermant parfois des cristaux prismatiques à base carrée, qui contient de 10 à 15 p. 100 de calcium. Cet alliage, chauffé dans un creuset de charbon pour volatiliser le zinc, laisse le calcium, qui renferme nécessairement les impuretés fixes contenues dans le zinc (traces de plomb et de fer).

Ce procédé a servi également à M. Caron pour obtenir des alliages de zinc avec le barium et le strontium.

954. **Propriétés.** — Métal d'un blanc jaune, comme le métal des cloches, très-brillant quand il est fraîchement coupé. Sa cassure est grenue; il peut être travaillé comme les métaux malléables, et paraît s'écrouir sous le marteau. On a pu l'amener à l'état de feuilles très-minces.

Ce métal conserve son éclat dans l'air sec, mais il s'altère rapidement dans l'air humide et se recouvre d'une couche grisâtre d'hydrate de chaux. Il fond vers le rouge, et s'enflamme à l'air en brûlant avec un vif éclat. Il décompose l'eau froide en dégageant de la chaleur.

Le chlore, le brome, l'iode, le soufre et le phosphore l'attaquent vivement, surtout à chaud.

Les acides étendus le dissolvent lentement.

OXYDES DU CALCIUM.

Le calcium forme deux composés : le protoxyde, CaO, constitue la chaux, que nous allons étudier en détail; le bioxyde CaO^2, n'a pas d'intérêt; on ne l'obtient, comme le bioxyde de strontium, qu'en traitant la dissolution de chaux par l'eau oxygénée.

Protoxyde de calcium, (Chaux) CaO

955. La chaux existe dans la nature, combinée aux acides sulfurique, phosphorique, silicique et carbonique, elle forme avec ces acides des composés importants. C'est ordinairement du carbonate qu'on la retire; c'est également ce carbonate qui sert à préparer tous les composés du calcium.

956. **Préparation.** — Le carbonate de chaux, étant facilement décomposable par la chaleur, sert ordinairement à préparer la chaux dans les laboratoires; on calcine au rouge vif des fragments de marbre blanc

dans un creuset de terre; l'acide carbonique se dégage, il reste de la chaux.

Cette matière contient naturellement la petite quantité de magnésie, d'alumine et d'oxyde de fer existant dans le marbre employé; si donc on a besoin de chaux *pure*, il faudra avoir recours au procédé qui sert à préparer la baryte et la strontiane, c'est-à-dire que l'on calcinera de l'azotate de chaux dans un creuset de porcelaine ou de platine. Il est d'ailleurs facile d'obtenir de l'azotate de chaux chimiquement pur; on dissout du marbre blanc dans de l'acide azotique exempt d'acide sulfurique et chlorhydrique, et l'on évapore la dissolution à siccité, jusqu'au moment où la décomposition commençant, il se dégage des vapeurs rutilantes. Les azotates d'alumine et de fer, très-peu stables, sont alors décomposés, ainsi que l'azotate de magnésie; en reprenant la masse par l'eau, on dissout l'azotate de chaux. Il faut remarquer que ce moyen de purification est absolu, si l'on a soin de faire bouillir pendant quelques instants la liqueur. En effet, en admettant même qu'une certaine portion des azotates étrangers eût échappé à la décomposition, la chaux caustique provenant de la décomposition de l'azotate précipiterait à chaud tous ces oxydes insolubles dans l'eau.

957. **Propriétés.** — Matière blanche, amorphe, assez caustique pour détruire le tissu des substances animales. Elle verdit fortement le sirop de violettes. Sa densité est 2,3. Elle est infusible, même au chalumeau à hydrogène et oxygène; mais elle y prend un éclat extrêmement vif (lumière de Drummond).

Si l'on verse de l'eau sur la chaux vive pure, l'eau est absorbée, et la chaux s'échauffe fortement, en produisant beaucoup de vapeur; on voit la matière gonfler rapidement, se fendiller et se réduire bientôt en poussière. On dit alors que la chaux est *éteinte*. Quand on opère sur une masse un peu considérable, on entend un bruit strident semblable à celui que produit un fer rouge qu'on trempe dans l'eau.

L'extinction de la chaux peut produire une élévation de température qu'on peut estimer à 300°, elle est suffisante pour enflammer de la poudre. Dans cette opération, la chaux se combine avec l'eau pour former un hydrate, dont la formule est CaO,HO.

Si l'on ajoute de l'eau à cette chaux éteinte, on obtient une bouillie plus ou moins claire qu'on appelle *lait de chaux*, à cause de son aspect. Avec une quantité considérable d'eau, on peut obtenir une liqueur limpide; c'est l'*eau de chaux*. L'eau, à la température ordinaire, ne dissout que $\frac{1}{770}$ de son poids de chaux vive; la solubilité de la chaux diminue

même à mesure que la température s'élève. On trouve, en effet, que 1 litre d'eau dissout :

A 15°,5.	1g,30	de chaux.
A 50°,0.	1g,03	—
A 100°,0.	0g,79	—

On prépare cette dissolution, dans les laboratoires, en mettant de l'hydrate de chaux dans un grand flacon qui contient de l'eau pure. On le ferme et, après avoir agité, on laisse l'excès de chaux se déposer au fond du flacon ; il ne reste plus qu'à décanter. On la conserve dans des flacons bien bouchés, car on sait qu'elle absorbe facilement l'acide carbonique de l'air, avec lequel elle forme des croûtes cristallines de carbonate de chaux.

On peut, en évaporant cette eau de chaux à l'abri de l'acide carbonique, obtenir des cristaux isolés de chaux hydratée, CaO,HO. Ce sont des prismes hexagonaux réguliers, terminés par des bases planes. La chaleur décompose cet hydrate et le ramène à l'état de chaux vive.

958. **Usages.** — La chaux est utilisée, dans les laboratoires, pour préparer la potasse, la soude, et pour extraire l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Les tanneurs l'emploient pour gonfler les peaux ; elle sert dans la défécation des jus sucrés, dans la fabrication du sucre ; mais son usage le plus important consiste dans la fabrication du mortier. Nous reviendrons sur ce sujet.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

Chlorure de calcium

959. On produit le chlorure de calcium, dans les laboratoires, en préparant l'acide carbonique au moyen de l'acide chlorhydrique et du marbre. En évaporant la dissolution de ce sel, on obtient des prismes hexagonaux contenant 6 équivalents d'eau :

$$CaCl + 6HO,$$

que l'on emploie pour produire des mélanges réfrigérants. Ils se dissolvent dans le 1/15 de leur poids d'eau à la température de 15°. Ces cristaux se déshydratent par la chaleur et se transforment d'abord en une masse poreuse très-déliquescente ; c'est ordinairement à cet état que les chimistes emploient le chlorure de calcium pour dessécher les gaz. Le chlorure anhydre fond au rouge ; on peut alors le couler, comme la potasse, en plaques minces que l'on réduit en morceaux, utilisés également pour absorber l'humidité. L'alcool dissout beaucoup de chlorure de calcium anhydre. 10 parties d'alcool dissolvent 7 parties

de chlorure de calcium anhydre à 80°. Quand on évapore cette dissolution, on obtient des cristaux lamellaires qui contiennent 59 pour 100 de leur poids d'alcool. Nous avons vu que le chlorure de calcium pouvait se combiner avec l'ammoniaque, il peut aussi se combiner avec la chaux. On connaît un oxychlorure cristallisé, $CaCl + 3CaO + 15HO$, qui se produit quand on ajoute de la chaux à une dissolution concentrée de chlorure de calcium.

Le chlorure de calcium existe dans les eaux de la mer, des rivières et des puits.

960. **Bromure et iodure de calcium.** — Ils sont déliquescents et très-solubles dans l'eau et l'alcool comme le chlorure. Ils cristallisent en longues aiguilles fusibles à chaud et se décomposent en partie lorsqu'on les calcine au contact de l'air. On peut les préparer en traitant par un lait de chaux le bromure et l'iodure de fer. La liqueur filtrée et évaporée donne les sels cristallisés. L'iodure fondu constitue une masse cristalline formée de lamelles nacrées.

Fluorure de calcium, CaFl

961. Ce corps est connu sous le nom de *spath fluor*, il est très-abondant dans les filons métalliques, et avec le sulfate de baryte il constitue une gangue fusible, souvent utilisée dans le traitement métallurgique des minerais; on le trouve en petite quantité dans les os, et surtout dans l'émail des dents.

Ordinairement il affecte la forme de cubes ordinairement colorés en jaune ou en violet ; ces teintes sont souvent très-belles ; aussi on confectionne avec ce corps des objets d'ornement ; on l'emploie dans les laboratoires, pour la préparation de l'acide fluorhydrique et des fluorures de silicium et de bore.

Il est à peine soluble dans l'eau qui n'en dissout que $\frac{1}{26000}$ de son poids à la température de 15°, mais il est beaucoup plus soluble dans l'acide fluorhydrique et dans l'acide chlorhydrique concentré. L'ammoniaque le précipite sous forme de gelée transparente de ces dissolutions.

Le *fluorure double de silicium et de chaux* $CaFl,SiFl^2$ s'obtient en traitant le carbonate de chaux par l'acide hydrofluosilicique; la liqueur acide donne par évaporation des prismes à 4 pans bien déterminés. Il est plus soluble que les composés correspondants du barium et du strontium.

Sulfures de Calcium

962. **Monosulfure.** — S'obtient en calcinant le sulfate de chaux avec du charbon. Composé blanc, peu soluble dans l'eau, mais qui se décompose au contact de ce liquide en donnant de la chaux hydratée et du sulfhydrate de sulfure soluble. Par une ébullition prolongée avec l'eau, le sulfure de calcium dégage de l'acide sulfhydrique, laisse déposer par refroidissement du sulfate de chaux et donne par une concentration suffisante des aiguilles cristallines d'un jaune d'or d'un oxysulfure hydraté.

Le monosulfure de calcium est connu depuis longtemps sous le nom de *phosphore de Canton*, parce qu'il a la propriété de luire dans l'obscurité durant un certain temps quand il a été exposé à la lumière solaire.

Bisulfure. — Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques instants un mélange de chaux avec de l'eau et du soufre en excès, il se dépose par refroidissement de la liqueur filtrée, des cristaux jaunes de bisulfure hydraté ($CaS^2,3HO$).

Pentasulfure. — L'ébullition prolongée du mélange précédent produit du pentasulfure.

963. **Phosphure de calcium.** — On ne le connaît que mélangé à du phosphate de chaux, nous avons vu (192) comment on obtient ce corps qui n'a d'autre usage que de servir à la préparation de l'hydrogène phosphoré.

Sels de chaux

Le chlorate et le perchlorate de chaux sont déliquescents et solubles dans l'alcool absolu. Le chlorate de chaux cristallise d'ordinaire avec deux équivalents d'eau. On peut le préparer en précipitant une dissolution de chlorate de potasse par l'hydrofluosilicate de chaux.

964. **Hypochlorite de chaux.** (Chlorure de chaux.) — On désigne sous ce nom une matière obtenue en faisant passer un courant de chlore sur de la chaux éteinte. Quand on emploie du chlore sec et de l'hydrate de chaux (CaO,HO) également sec, on constate que l'absorption du chlore cesse quand 3 équivalents de chaux ont absorbé 2 équivalents de chlore. La formule brute du composé est donc $2Cl + 3(CaO,HO)$. Il contient 123 litres de gaz chlore par kilogramme (les chlorures solides du commerce en contiennent de 115 à 118). Lorsqu'on fait passer sur ce chlorure de chaux bien sec un courant d'acide carbonique, il se forme du carbonate de chaux et il se dégage du chlore. Il se comporte donc

comme un véritable chlorure d'oxyde. Mais si on le met au contact de l'eau, il donne toujours un dépôt de chaux hydratée et la dissolution se comporte comme un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de chaux à équivalents égaux. Ainsi l'acide carbonique y précipite du carbonate de chaux et met en liberté de l'acide hypochloreux. Il en est de même du chlore gazeux et desséché qui est sans action sur le chlorure sec et qui transforme le produit en dissolution, en acide hypochloreux que l'on peut recueillir par la distillation et en chlorure de calcium.

$$CaO,ClO + CaCl + 2Cl = 2CaCl + 2ClO$$

Le pouvoir décolorant du chlorure dissous se trouve doublé dans cette expérience; car le produit primitif décolore par son équivalent de ClO, et l'action du chlore détermine la prodution d'un autre équivalent de cet acide. C'est aussi un moyen commode de préparer l'acide hypochloreux hydraté.

Les acides étendus, acide chlorhydrique, acide sulfurique, décomposent la solution de chlorure de chaux. Dans le premier cas, il se dégage du chlore provenant de l'action réciproque des acides chlorhydrique et hypochloreux ($ClO + HCl = 2Cl$); dans le second cas, il peut se dégager de l'acide hypochloreux, si l'acide sulfurique est assez étendu pour ne point décomposer le chlorure de calcium.

La chaleur altère facilement le chlorure et le transforme en un mélange de chlorure et de chlorate, avec excès de chaux. Ce phénomène, qui se produit à 35 ou 40° pour le chlorure solide, n'a lieu qu'à une température plus élevée pour le chlorure dissous; dans ce cas, c'est l'hypochlorite qui se décompose d'après la formule :

$$3(CaO,ClO) = 2CaCl + CaO,ClO^5.$$

Si la dissolution est concentrée, il peut même se dégager de l'oxygène par suite de la décomposition d'une portion de l'hypochlorite en chlorure de calcium et oxygène :

$$CaO,ClO = CaCl + 2O.$$

Ce dégagement d'oxygène se produit surtout quand la dissolution de chlorure de chaux est mélangée à un oxyde métallique, et principalement avec du bioxyde de plomb ou de manganèse ou de cobalt; il se continue, jusqu'à complète décomposition du sel.

La chaleur décompose facilement le chlorure de chaux à sec et permet d'en dégager tout l'oxygène. Cela revient, en réalité, à décomposer du chlorate de chaux par la chaleur.

965. **Préparation industrielle du chlorure de chaux.** — On fait arriver un courant de chlore sur de la chaux éteinte[1], tamisée, qui contient un peu plus d'eau que l'hydrate (CaO, HO) (6 à 8 p. 100 en plus). Le chlore arrive, par la partie supérieure, dans une vaste chambre dont les parois doivent être inattaquables par le chlore. La pierre siliceuse convient le mieux; on peut aussi les faire en bois goudronné. Cette chambre est divisée en compartiments par des dalles en pierres siliceuses bien polies, placées horizontalement, sur lesquelles la chaux est étalée sur une épaisseur de 10 à 12 centimètres. Il n'est pas nécessaire de remuer la chaux pour faciliter l'absorption, la matière est suffisamment poreuse pour que le chlore puisse pénétrer dans toute la masse.

Le chlorure de chaux ainsi préparé est conservé dans des tonneaux bien secs, mais il n'est pas toujours facile de prévenir son altération.

Le chlorure de chaux se prépare aussi à l'état liquide, en faisant arriver du chlore dans un lait de chaux contenu dans de grandes caisses ou chambres en bois goudronné ou en pierres imperméables bien cimentées. On arrête l'opération quand le liquide marque 10° de Baumé. On décante le liquide ainsi obtenu.

Le chlorure de chaux est employé en quantité considérable pour le blanchiment des toiles, de la pâte à papier et dans la fabrication des toiles peintes, où il sert de *rongeur* pour détruire la couleur en des points déterminés de l'étoffe.

On en utilise aussi de grandes quantités comme désinfectant.

966. **Chlorométrie.** — La valeur vénale du chlorure de chaux dépend naturellement de son pouvoir décolorant ou oxydant, c'est-à-dire de la quantité de chlore ou d'acide hypochloreux qu'il peut dégager quand on le met en présence des substances sur lesquelles on le fait agir.

Gay-Lussac a imaginé un procédé de dosage des chlorures décolorants, fondé sur les deux faits suivants : 1° le chlore transforme l'acide arsénieux en dissolution en acide arsénique, d'après l'équation

$$AsO^3 + 2HO + 2Cl = AsO^5 + 2HCl$$

2° On peut effectuer cette oxydation dans une liqueur colorée avec de l'indigo; le chlore ne porte son action sur la matière colorante (d'une manière bien appréciable du moins) que lorsque l'oxydation de l'acide

[1] On évitera d'employer des chaux contenant de la magnésie, car il se formerait du chlorure de magnésium qui est déliquescent.

arsénieux est complète. La décoloration de l'indigo permet donc de reconnaître quand le chlore est en excès.

On dissout $4^g,440$ d'acide arsénieux pur dans 3 décilitres d'acide chlorhydrique étendu, puis on ajoute à la liqueur assez d'eau pour former 1 litre; l'expérience démontre que cette quantité d'acide arsénieux est transformée en totalité par 1 litre de chlore ($3^g,17$), ou autrement, que 1 centimètre cube de la liqueur arsénieuse absorbe 1 centimètre cube de chlore, en se transformant en acide arsénique. On prend, d'un autre côté, 10 grammes de chlorure de chaux du commerce, on broie la matière avec un peu d'eau dans un mortier de porcelaine, et l'on fait tomber la liqueur décantée dans un vase de 1 litre de capacité; on recommence plusieurs fois cette opération pour enlever au chlorure tout ce qu'il contient de soluble, puis on achève de remplir le flacon avec de l'eau pour compléter le volume de 1 litre.

On introduit alors dans un petit vase à fond plat 10 centimètres cubes de la liqueur normale arsénieuse (*fig.* 153), et après l'avoir colorée par quelques gouttes d'indigo, on y verse goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée d'une contenance de 30 à 35 centimètres cubes (*fig.* 154), la liqueur obtenue par le lavage du chlorure, jusqu'au moment où l'on obtient la décoloration de l'indigo. Si l'on a versé 10 centimètres cubes de cette liqueur, il faut en conclure que ces 10 centimètres contiennent un volume égal de chlore, et partant que les 10 grammes de chlorure en contiennent 100 fois plus, c'est-à-dire 1 litre. S'il a fallu, au contraire, $8^{cc},5$ de la dissolution chlorée, on en conclura que ces $8^{cc},5$ contiennent 10 centimètres cubes de chlore; ou que $0^{lit},850$ de la liqueur contiennent 1 litre de chlore; par conséquent, les 10 grammes de chlorure qui ont fourni 1 litre de cette liqueur renferment $\frac{10}{85}$ de litre de chlore, soit $1^l,17$, et 1 kilogramme de chlorure en contiendra 100 fois plus, soit 117 litres de chlore.

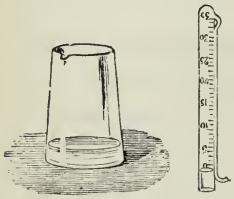


Fig. 153. Fig. 154.

On voit donc que le nombre de litres de chlore contenu dans un kilogramme de chlorure de chaux, poids auquel on rapporte d'ordinaire le titre du chlorure, s'obtient en multipliant par 100 le rapport du volume constant de la dissolution arsénieuse employée (10 centimètres cubes), au volume variable de la liqueur chlorée.

Pour rendre ces opérations plus faciles, on divise les 10 centimètres cubes de la burette avec laquelle on verse la liqueur chlorée en

100 parties, et l'on prend la liqueur arsénieuse avec une pipette (*fig.* 155) qui contient exactement 10 centimètres cubes depuis l'orifice inférieur jusqu'à un trait de repère marqué sur la tige. Supposons que dans une opération il ait fallu 125 divisions de la burette graduée, le titre du chlorure sera $\frac{100 \times 10}{12,5} = 80$.

967. **Remarques.** — 1° Il est difficile d'arriver à une grande exactitude du premier coup, le titre trouvé est toujours un peu trop fort. On devra recommencer une seconde fois l'opération, en opérant de la manière suivante. Supposons que l'on ait versé 125 divisions dans la première opération, on versera d'abord 120 divisions environ de la liqueur chlorée dans la liqueur arsénieuse, on ajoutera alors une trace d'indigo, qui conservera sa couleur, à moins qu'on n'ait déjà versé trop de chlore; on ajoutera alors la dissolution chlorée goutte à goutte, jusqu'au moment où l'on verra la décoloration se produire; on aura ainsi facilement le titre à une goutte près, soit environ une demi-division ou un demi-centième.

Fig. 155.

2° On ne peut verser l'acide arsénieux dans la liqueur chlorée, parce que l'acide chlorhydrique qui sert à le dissoudre saturerait bientôt la chaux du chlorure décolorant et mettrait en liberté, en décomposant l'acide hypochloreux, plus de chlore que n'en pourrait absorber l'acide arsénieux versé dans la liqueur.

Sulfate de chaux

968. **État naturel.** — Il est abondant dans la nature. A l'état anhydre, il constitue l'*anhydrite;* à l'état hydraté, $CaO,SO^3 + 2HO$, il constitue le *gypse.* On le rencontre dans les terrains qui contiennent du sel gemme, associé à ce minéral; le gypse se trouve surtout dans les terrains tertiaires inférieurs au-dessus du calcaire grossier. Les buttes des environs de Paris en contiennent d'énormes quantités.

Le gypse est parfois nettement cristallisé, il constitue le plus souvent de grands cristaux hémitropes, ayant la forme soit de fer de lance, soit de cristaux lenticulaires aplatis. Mais on le rencontre aussi en cristaux non hémitropes qui appartiennent au cinquième système cristallin. Il est toujours facile à reconnaître à son peu de dureté; c'est, de tous les minéraux cristallisés, le seul que l'on puisse rayer très-facilement avec l'ongle; on peut aussi le cliver avec un instrument tranchant en lamelles extrêmement minces, transparentes et incolores, se brisant avec facilité

suivant deux autres directions de clivage qui permettent d'obtenir des fragments de forme rhomboïdale. Ces lames, chauffées à la flamme de l'alcool, s'exfolient, parce que l'eau qu'elles contiennent, en se dégageant, sépare les uns des autres les nombreux feuillets dont elles sont composées. Les feuillets ainsi obtenus sont blancs et opaques. Les eaux salées qui s'évaporent dans les bâtiments de graduation laissent déposer sur les fagots d'épines des cristaux identiques aux cristaux naturels hémitropes.

On connaît aussi, sous le nom d'*albâtre*, une variété de sulfate de chaux transparente, quelquefois incolore, mais le plus souvent colorée d'une légère teinte rougeâtre par de l'oxyde de fer hydraté. On distingue facilement cette variété de sulfate de chaux de l'albâtre véritable, qui est un carbonate de chaux, parce qu'elle est moins dure et qu'elle ne fait pas effervescence avec les acides. La pierre à plâtre est également formée par une agrégation de petits cristaux de gypse, mélangés le plus souvent de matières étrangères (carbonate de chaux, argile, sable).

969. **Propriétés.** — Le sulfate de chaux est peu soluble dans l'eau, puisqu'un litre n'en dissout guère que 2 grammes à $2^{gr},5$; mais cette petite quantité suffit pour lui communiquer des propriétés fâcheuses. Nous avons vu que ces eaux (eaux sélénitenses) étaient indigestes, impropres au savonnage et à la cuisson des aliments (104) ; elles présentent, en outre, l'inconvénient de donner des incrustations de sulfate anhydre très-résistantes dans les chaudières où on les emploie pour produire de la vapeur ; à 150° le sulfate de chaux hydraté se transforme en sulfate anhydre à cette température au milieu même de l'eau. C'est surtout dans les chaudières des bâtiments à vapeur que cet inconvénient est considérable ; les dépôts de sulfate de chaux s'y font avec une telle rapidité, que, malgré le soin que l'on prend de ne pas laisser concentrer l'eau dans la chaudière, en enlevant continuellement une partie du liquide qu'elle contient, il arrive que ces incrustations acquièrent une épaisseur de 5 à 6 millimètres au bout de quelques jours. Aussi l'eau s'échauffe-t-elle bientôt moins rapidement, et après trois jours de marche, le nombre de tours des roues du bateau, dans un temps donné, diminue-t-il d'un cinquième environ.

Il est facile d'empêcher ces incrustations dans les chaudières alimentées par l'eau douce, en précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de barium ; mais ce moyen serait trop dispendieux pour les chaudières de bateaux alimentées par l'eau de mer, dans lesquelles on n'évapore que partiellement l'eau, puisqu'il faut éviter le dépôt des matières salines

qui y sont contenues. On se contente le plus souvent de graisser le fond de la chaudière, afin que le dépôt de sulfate de chaux n'y puisse adhérer ; il est alors enlevé avec l'eau concentrée qu'on retire de la chaudière, mais malheureusement ce moyen n'empêche les incrustations que pendant quelques jours.

La solubilité du sulfate de chaux hydraté présente une particularité remarquable : elle est moindre à 100° qu'à la température ordinaire, et présente son maximum vers 35°.

1 litre d'eau à	12°	dissout	2g,33	de sulfate de chaux hydraté.
—	à 35°	—	2g,54	—
—	à 100°	—	2g,17	—

Aussi l'eau saturée de sulfate de chaux vers la température de 35° se trouble-t-elle sensiblement quand on la porte à 100°. L'eau qui contient du sel marin dissout bien plus de sulfate de chaux que l'eau pure.

Ainsi 1000 grammes d'une solution saturée de sel marin dissolvent 8gr,2 de sulfate de chaux. Les acides chlorhydrique, azotique et surtout l'acide sulfurique dissolvent plus facilement ce dernier en produisant un bisulfate décomposable par l'eau.

Le meilleur dissolvant du sulfate de chaux est l'hyposulfite de soude en solution concentrée. Il est complétement insoluble dans l'alcool.

970. **Action de la chaleur. Plâtre.** — Le gypse chauffé vers 130° perd complétement son eau, mais il peut la reprendre avec facilité et dégage une quantité considérable de chaleur en s'hydratant ; c'est ainsi que l'on prépare le plâtre ; mais si l'on chauffe trop fortement le gypse, l'hydratation du plâtre ne s'effectue plus qu'avec lenteur, et plus du tout, si l'on avait porté le gypse au rouge. Les propriétés du sulfate de chaux obtenu dans ce dernier cas sont les mêmes que celles de l'anhydrite. Une température plus élevée (rouge vif) fond le sulfate de chaux sans le décomposer.

Le plâtre réduit en poudre fine et mélangé avec de l'eau, de manière à former une pâte liquide, se prend bientôt en une masse solide de sulfate de chaux hydraté, composé de petits cristaux enchevêtrés ou *feutrés* les uns dans les autres. La majeure partie de l'eau employée entre en combinaison, l'autre s'évapore peu à peu et laisse une pierre douée d'une certaine dureté. La bouillie de plâtre et d'eau (plâtre gâché) peut facilement être versée dans des moules dont elle remplit facilement toutes les cavités ; elle se solidifie bientôt, et, comme par une circonstance heureuse, elle gonfle en se solidifiant, elle prend avec une extrême fidé-

lité tous les détails du moule. On emploie également le plâtre pour recouvrir les murs, les cloisons intérieures et les plafonds des appartements, parce qu'il constitue d'abord une matière assez molle pour être facilement façonnée de manière à donner des moulures, des ornements de toute espèce, des surfaces planes et polies, et qu'en durcissant ensuite, il constitue une véritable pierre légère, en conservant la forme qu'on lui a donnée. La quantité de plâtre employée à ces divers usages est très-considérable.

971. **Cuisson du plâtre.** — Le plâtre employé dans les constructions est fabriqué avec la pierre à plâtre, qui contient 10 à 11 pour 100 de matières inertes.

On forme avec de grosses pierres à plâtre une série de petites voûtes

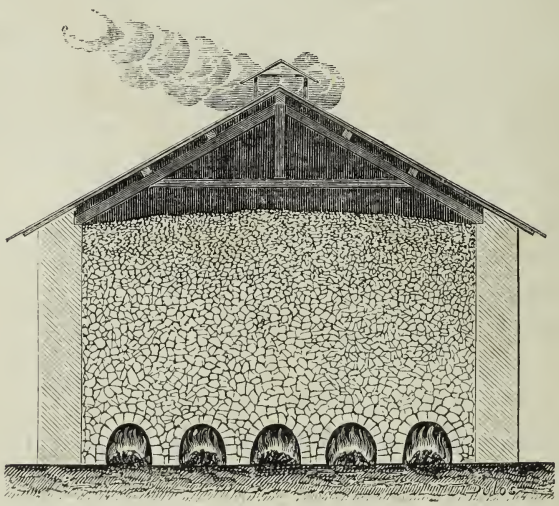


Fig. 156.

que l'on recouvre de la masse de plâtre à cuire, en mettant en bas les morceaux les plus gros (*fig.* 156). On allume sous les voûtes un feu de fagots ou de broussailles, et la flamme qui traverse toute la masse élève peu à peu sa température. Il est important de ne pas trop échauffer la partie inférieure, car le plâtre trop cuit ne prendrait plus l'eau. On reconnaît d'ailleurs, à l'aspect de la matière, quand le plâtre est convenablement cuit, on démolit le tas, et l'on pulvérise la matière que l'on passe ensuite au crible. On conserve le plâtre à l'abri du contact de l'air, car il en attire peu à peu l'humidité et perd la propriété de durcir quand on le mélange avec l'eau. On dit alors que le plâtre est éventé.

Le plâtre destiné au moulage des objets d'art doit être plus pur et cuit avec un soin tout particulier ; on doit, en effet, le mettre en bouillie assez liquide pour qu'il soit facilement coulé ; il faut donc qu'il puisse absorber la plus grande quantité d'eau possible ; il importe dès lors qu'il ne contienne pas de matière inerte ou de plâtre trop cuit, qui se comporterait comme une matière inerte. On le prépare avec des cristaux en fer de lance que l'on calcine dans des fours de boulanger.

972. **Plâtre aluné.** — Si l'on plonge du plâtre bien cuit dans de l'eau tenant en dissolution 10 pour 100 d'alun, et qu'on le cuise de nouveau à une température plus élevée, on obtient une matière qui *fait prise* ou qui se solidifie moins vite que le plâtre ordinaire, mais qui devient beaucoup plus dure. Cette matière est susceptible d'un beau poli, et résiste parfaitement aux intempéries de l'air ; on la colore avec divers oxydes pour lui donner l'aspect du marbre, mais on la distingue facilement de celui-ci au moyen du toucher ; elle ne fait pas éprouver à la main la sensation de froid particulière au marbre. On obtient également le plâtre aluné en cuisant un mélange intime de pierre à plâtre et d'alun.

973. **Stuc.** — On gâche du plâtre avec une dissolution de colle-forte ; sa prise se fait beaucoup moins vite, mais il prend plus de dureté et peut se polir. On peut colorer ce stuc avec divers oxydes métalliques et imiter les marbres en opérant convenablement des mélanges de stuc diversement colorés ; on applique la matière ainsi préparée sur les objets que l'on veut recouvrir, et quand elle a pris une consistance convenable, on frotte sa surface mouillée, avec de la pierre ponce, pour la rendre plane. On y passe ensuite, avec un pinceau, une couche mince de plâtre gâché dans de la gélatine, et quand elle a séché, on la polit avec du tripoli délayé dans de l'huile. Ce stuc ne résiste pas aux intempéries, mais il est employé avec avantage dans l'intérieur des appartements.

Enfin, on fait encore un usage assez considérable du plâtre en agriculture, pour amender les terres destinées à être converties en prairies artificielles.

Bisulfate de chaux, $CaO,HO,2SO^3$

On l'obtient en chauffant vers 100° du sulfate de chaux précipité avec de l'acide sulfurique. On obtient ainsi une masse grenue formée de ce sel, une autre partie dissoute se dépose par refroidissement de la liqueur en petits prismes courts transparents. On dessèche ces cristaux sur une brique poreuse, qu'on doit maintenir dans une atmosphère des-

séchée par de l'acide sulfurique, car l'humidité de l'air le décompose en acide sulfurique et sulfate de chaux ordinaire.

974. **Combinaisons du sulfate de chaux avec les sulfates alcalins.** — La *glaubérite* est un sulfate double de chaux et de soude ($CaOSO^3 + NaO,SO^3$), insoluble en cristaux transparents (prismes rhomboïdaux obliques). La polyalithe qu'on trouve dans les amas de sel gemme, est un sulfate double de chaux (ou de magnésie) et de potasse. Berthier a reproduit la glaubérite en fondant le mélange des deux sels. Fritzchse l'a obtenue en petits cristaux en chauffant à 100° un mélange de 1 partie de sulfate de chaux avec 50 parties de sulfate de soude et 50 parties d'eau. En réduisant la proportion d'eau à moitié, il se forme une bouillie cristalline épaisse formée d'aiguilles ayant pour composition $CaO,SO^3 + 2(NaO,SO^3) + 2HO$. Il se forme probablement des composés du même ordre, quand on délaye du gypse hydraté en poudre fine dans une solution de carbonate ou de sulfate de potasse. Le durcissement du plâtre est alors bien plus rapide qu'avec l'eau pure.

Sulfite de chaux

975. C'est une poudre blanche peu soluble dans l'eau ($\frac{1}{800}$), beaucoup plus dans l'acide sulfureux, qui le laisse déposer en cristaux retenant deux équivalents d'eau. La chaleur le décompose en un mélange de sulfate de chaux et de sulfure de calcium.

L'hyposulfite et l'hyposulfate sont très-solubles.

Azotate de chaux

Il constitue la majeure partie des efflorescences salpêtrées qui se forment sur les murailles humides des écuries ou des caves (786). Il est très-soluble dans l'eau et il y cristallise difficilement avec quatre équivalents d'eau en prismes hexagones. Déliquescent, soluble à froid dans le 1/4 de son poids d'eau, et dans son poids d'alcool bouillant. Il fond à 44° dans son eau de cristallisation et se décompose ensuite à une température peu élevée. Si l'on arrête la décomposition commençante, on obtient une matière phosphorescente comme le sulfure de calcium, connue depuis longtemps sous le nom de *phosphore de Baudouin*.

On le prépare en saturant l'acide azotique par du carbonate de chaux naturel; on purifie ce sel par une calcination ménagée (956).

Phosphates de chaux

La chaux forme plusieurs combinaisons avec l'acide phosphorique.

Phosphate tribasique $3CaO,PhO^5$. — On obtient ce composé en pré-

cipitant le chlorure de calcium, additionné d'ammoniaque, par le phosphate de soude. C'est un précipité gélatineux.

L'eau en dissout $\frac{8}{100000}$ et $\frac{3}{100000}$ seulement, s'il est calciné. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau chargée de sels ammoniacaux, de sel marin ou d'azotate de soude. Les acides étendus le dissolvent facilement. l'eau chargée d'acide carbonique suffit pour produire cet effet. Il en est de même des acides de l'estomac des carnivores, qui peuvent dissoudre les fragments d'os ingérés par ces animaux.

Le fait de la dissolution du phosphate de chaux par l'acide carbonique se démontre en mettant un os en contact d'une eau chargée de cet acide (eau de Seltz); la matière minérale qu'il contient se dissout peu à peu, et il ne reste que la matière organique, dans les cellules de laquelle le phosphate et le carbonate de chaux avaient été sécrétés. On comprend alors comment les plantes, et notamment les céréales, peuvent prendre au sol contenant du phosphate de chaux l'acide phosphorique nécessaire à leur développement. C'est à raison de cette propriété que l'on emploie aujourd'hui dans l'agriculture des quantités énormes de phosphate de chaux naturel soit réduit en poudre, soit préalablement traité par l'acide sulfurique, afin de le rendre plus soluble.

976. **État naturel.** — Le phosphate de chaux est très-abondant dans la nature. Il forme les 80 centièmes de la cendre d'os. On le trouve mélangé à des phosphates de fer et d'alumine, dans les terrains de craie, sous forme de nodules ou de rognons connus sous le nom de coprolites parce qu'ils sont formés par des ossements et des excréments fossiles. Les départements des Ardennes, de l'Aisne et du Pas-de-Calais sont, depuis quelques années surtout, le lieu d'une exploitation rapidement croissante de ce produit qui s'est élevée à 70,000 tonnes environ pour l'année 1873.

Combiné au chlorure ou au fluorure de calcium, il constitue l'apatite, espèce minérale cristallisée en prismes hexagonaux réguliers, très-abondante en Espagne, dans l'Estramadure; en France, dans le Lot, etc., et qui donne aussi lieu à une exploitation considérable pour les besoins de l'agriculture et de l'industrie. On peut en effet se servir de ce phosphate beaucoup plus pur que les coprolites comme de la cendre d'os, pour obtenir le phosphate acide de chaux, et les corps qui en dérivent.

L'apatite a pour formule $3(3CaO,PhO^5) + CaCl$.

On la reproduit en fondant un mélange de phosphate de chaux et de

chlorure de calcium. Si le chlorure de calcium est en grand excès, il se forme des cristaux du composé

$$3CaO,PhO^5 + CaCl.$$

qui n'existe pas dans la nature, mais qui a son analogue dans la série magnésienne. La wagnerite ($3MgO,PhO^5 + CaCl$), a, en effet, la même forme cristalline que ce chlorophosphate de chaux. (Hⁱ Sainte-Claire Deville et Caron.)

En chauffant en vase clos vers 230° le phosphate bibasique de chaux ($2CaO,HO,PhO^5$) avec du chlorure de calcium, on obtient aussi de l'apatite. (Hⁱ Debray.)

977. **Phosphate bibasique de chaux** ($2CaO,HO,PhO^5 + 2HO$). — Lorsqu'on précipite les sels de calcium par le phosphate de soude ordinaire, on obtient ce sel sous forme de précipité cristallin à peine soluble dans l'eau. On le rencontre souvent dans les concrétions urinaires. On l'obtient bien cristallisé en faisant digérer du carbonate de chaux avec de l'acide phosphorique étendu ou du phosphate de chaux soluble; à la température, de 100°, on obtiendrait le sel anhydre. (Hⁱ Debray.) C'est également ce sel qui se dépose d'une solution de phosphate dans l'acide carbonique.

978. **Phosphate acide** ($CaO,2HO,PhO^5$). — S'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur la poudre d'os. Il cristallise en lames nacrées très-solubles dans l'eau.

Mais il ne faut pas croire que l'action de l'acide sulfurique sur le phosphate tribasique de chaux s'arrête quand le phosphate ne retient plus qu'un équivalent de chaux; en employant assez d'acide sulfurique, on peut lui enlever toute sa chaux et obtenir ainsi de l'acide phosphorique assez pur. En ajoutant au mélange de l'alcool dans lequel le sulfate de chaux est insoluble, on élimine absolument la chaux.

979. **Essais des phosphates de chaux du commerce.** — On peut facilement déterminer la teneur en acide phosphorique des phosphates qui contiennent peu de fer et d'alumine (cendres d'os, phosphates cristallisés, etc.) en dissolvant ces corps dans l'acide azotique étendu et saturant la liqueur filtrée par l'ammoniaque. Il se forme un précipité de phosphate tribasique, qu'on recueille sur un filtre et dont le poids permet de calculer celui de l'acide phosphorique.

Mais ce procédé devient complètement inexact lorsque le phosphate contient du fer et de l'alumine, ce qui a lieu pour la plupart des

phosphates minéraux. Il faut alors ajouter à la solution azotique du citrate ammoniacal de magnésie. L'alumine, le fer et la chaux, restent en dissolution à la faveur de l'acide citrique, l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien insoluble dans une eau ammoniacale. On dose directement ce sel après l'avoir calciné ou bien on le dissout dans l'acide azotique étendu, on sature par l'acétate d'ammoniaque et l'on précipite l'acide phosphorique par une liqueur titrée d'urane.

Arséniates de chaux

980. Ils sont analogues des phosphates de chaux; l'arséniate tribasique $3CaO, AsO^5$, et l'arséniate bibasique $(2CaO, HO, AsO^5) + 5HO$ (Pharmacolite) sont insolubles, l'arséniate acide $(CaO, 2HO, AsO^5)$ est soluble. On peut aussi obtenir une combinaison d'arséniate de chaux et de chlorure de calcium $3(3CaO, AsO^5) + CaCl$ par les méthodes qui servent à préparer l'apatite. (Hⁱ Debray.)

Carbonate de chaux

On trouve ce carbonate sous des états très-divers dans la nature, mais il est toujours facile à distinguer des autres substances minérales. Il fait effervescence quand on le traite par un acide, parce qu'il dégage de l'acide carbonique; sa dissolution dans les acides possède les caractères des sels de chaux (798); calciné au rouge vif, il donne un résidu de chaux caustique; si l'on opère dans un tube de fer bien clos, le carbonate de chaux fond et prend en se solidifiant par refroidissement la structure cristalline du marbre (voir dissociation, t. I, p. 19 et 23).

981. **Préparation.** — Le plus souvent, on se contente d'employer le marbre, qui est une variété assez pure de carbonate de chaux; mais, dans le cas où l'on a besoin de carbonate chimiquement pur, on prépare cette matière en précipitant l'azotate de chaux, préparé comme il a été indiqué plus haut (956), par le carbonate d'ammoniaque. Le précipité, lavé avec soin, donne un produit d'une pureté absolue. Lorsqu'on précipite une solution froide de chlorure de calcium par du carbonate de soude également au-dessous de 0°, on obtient un précipité floconneux de carbonate de chaux, qui prend peu à peu une texture cristalline. Lavé à l'eau à 0°, et séché à cette température, il retient 6 équivalents d'eau; chauffé à 30°, il se transforme en une bouillie épaisse d'eau et de carbonate anhydre. (Pelouze.) On l'obtient aussi dans l'action de l'acide carbonique sur le sucrate de chaux.

982. **Propriétés.** — Le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau, mais l'eau chargée d'acide carbonique en dissout une proportion notable. L'évaporation de cette eau laisse déposer du carbonate de chaux cristallisé. Les cristaux obtenus vers 100° sont identiques aux cristaux d'arragonite (920); ceux que l'on obtient au-dessous de 30° sont, au contraire, rhomboédriques comme les cristaux de spath d'Islande (920); à une température intermédiaire, on obtient un mélange de deux espèces de cristaux.

Les eaux des sources et des rivières contiennent toujours du carbonate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Quand ces eaux contiennent une notable proportion d'acide carbonique, elles deviennent incrustantes, parce qu'elles le perdent en arrivant au contact de l'air et laissent alors déposer une portion de leur carbonate de chaux. Telle est la source de Saint-Allyre, près de Clermont; il suffit d'exposer pendant quelques jours, à l'eau tombant de cette fontaine, des objets quelconques : ils se recouvrent d'une couche de matière calcaire. Les *stalactites* et les *stalagmites* calcaires qui prennent naissance dans certaines grottes n'ont pas d'autre origine. Les eaux qui traversent le sol tombent goutte à goutte de la voûte supérieure, mais après être restées suspendues un certain temps, pendant lequel elles ont déposé sur la voûte une portion de leur carbonate de chaux sous forme de petit mamelon; l'évaporation continuant sur ce mamelon constamment humecté, il se forme à la partie supérieure un cône renversé qui constitue la *stalactite*, tandis qu'au point du sol où les gouttes qui tombent s'évaporent, il se produit, pour la même raison, un autre cône (*stalagmite*), qui peut, avec le temps, rejoindre le premier et constituer avec lui une colonne continue, rétrécie vers son milieu.

Certaines eaux potables, telles que les eaux d'Arcueil, près Paris, laissent déposer dans leurs tuyaux de conduite, en les obstruant, un dépôt très-cohérent de carbonate de chaux. Dans ce cas, le dépôt de carbonate n'est pas seulement dû à ce fait que l'eau, ayant le contact de l'air, doit y dégager une portion de son acide carbonique dissous. Le mouvement du liquide, les chocs qu'il éprouve contre les coudes des tuyaux, facilitent le dégagement du gaz; mais ce qui paraît surtout déterminer ce dépôt, ce sont les actions électriques qui se produisent dans le tuyau, soit à cause des soudures, soit à cause de l'hétérogénéité du métal. Les expériences de Davy sur la préservation du cuivre dans l'eau de mer nous montrent clairement toute l'influence de cette cause

(575). Aussi a-t-on employé avec succès des tuyaux recouverts intérieurement d'un enduit imperméable et mauvais conducteur, pour conduire des eaux calcaires.

Quelles que soient les circonstances qui déterminent la production de ces divers dépôts calcaires, on obtient toujours une matière offrant l'apparence cristalline; les colonnes formées par la réunion des stalactites et des stalagmites sont même transparentes.

Les eaux des fleuves, chargées de carbonate de chaux, se rendent constamment à la mer et y apportent, comme nous l'avons déjà dit (449), le calcaire nécessaire à la production des tests et des coquilles des innombrables animaux qui y vivent. La partie minérale des coquilles est formée de carbonate de chaux à peu près pur; en s'accumulant et par suite de la décomposition de leur matière organique, elles forment des dépôts calcaires qui diffèrent essentiellement de ceux que nous venons d'indiquer, parce que la matière qui les constitue, ayant été sécrétée au milieu de tissus organiques, est complétement amorphe.

La coquille des œufs des oiseaux contient également du carbonate de chaux amorphe de même origine; les os des animaux en contiennent, mais mélangé avec une forte proportion de phosphate de chaux.

983. **État naturel.** — 1° *Carbonate de chaux cristallisé.* — On l'a d'abord trouvé en Islande, sous forme de rhomboèdres transparents et souvent très-volumineux, qui portent le nom de *spath d'Islande.* Plus tard, on trouva ce carbonate dans plusieurs localités, et notamment en Arragon, sous une forme incompatible avec la première. Cette nouvelle forme, l'*arragonite,* cristallise, en effet, dans le système du prisme droit à base rectangle. Cette différence de cristallisation a donné une grande célébrité à l'arragonite, parce qu'elle a offert la première exception aux lois établies par Haüy entre la forme cristalline et la composition.

Le spath d'Islande a pour densité 2,7, l'arragonite 2,928. On peut facilement reproduire à volonté le carbonate de chaux cristallisé sous l'une ou sous l'autre forme. Lorsqu'on mélange le chlorure de calcium avec une dissolution de carbonate de soude, il se forme un précipité volumineux qui se transforme peu à peu en petits cristaux rhomboédriques. En faisant bouillir un sel de chaux avec une solution de carbonate d'ammoniaque, on obtient immédiatement des cristaux d'arragonite. Nous avons vu que l'évaporation du bicarbonate de chaux

donne les deux espèces de cristaux, suivant la température où elle a lieu. Ajoutons encore que les cristaux d'arragonite se transforment en une multitude de petits rhomboèdres, quand on les chauffe au-dessous du rouge.

984. **Autres variétés.** — Les *marbres* sont des variétés de carbonate de chaux diversement colorées par des oxydes métalliques, ou colorées en noir par des matières organiques carbonées; leur texture est toujours cristalline, souvent saccharoïde; les géologues ont été conduits à admettre que ces matières sont le résultat de la transformation des calcaires sous l'influence d'une température élevée. On sait par quelle expérience J. Hall a appuyé cette hypothèse.

L'*albâtre calcaire* est une variété translucide de carbonate de chaux, de structure évidemment cristalline et assez analogue à celle des stalactites.

Le *calcaire jurassique* et le *calcaire grossier* des environs de Paris, ou pierre à bâtir, contiennent souvent des géodes remplies de cristaux de carbonate de chaux, qui se rapportent au système rhomboédrique; ces calcaires ont été formés dans des mers contenant en dissolution du carbonate de chaux qui s'est déposé plus ou moins lentement, en emprisonnant dans son intérieur les coquilles d'animaux que l'on y trouve à l'état fossile.

La craie est, au contraire, formée de petits grains absolument amorphes, parce qu'elle résulte de l'agglomération de débris d'animaux à coquilles de grandeur microscopique; elle est donc analogue aux dépôts actuels qui constituent les îles madréporiques.

On sait tout le parti que l'on tire, dans l'art des constructions, de l'emploi de ces diverses variétés de carbonate de chaux; elles constituent, dans nos pays du moins, à peu près les seuls matériaux de nos maisons et de nos édifices. Il est donc inutile d'insister sur leur importance.

Combinaisons du carbonate de chaux

985. La Gay-Lussite ($CaO,CO^2 + NaO,CO^2 + 5HO$) est un sel insoluble dans l'eau, que la chaleur décompose en carbonate de soude, en carbonate de chaux et en eau qui s'échappe. En reprenant par l'eau, on dissout alors le carbonate de soude. Fritzsche a obtenu la Gay-Lussite en traitant 1 volume d'une solution concentrée de chlorure de calcium par 10 fois son volume d'une solution concentrée de carbonate de soude.

Le précipité gélatineux et translucide devient peu à peu cristallin et se transforme en prismes rhomboïdaux droits.

Il existe une combinaison de carbonate de chaux et de baryte ($CaO, CO^2 + BaO, CO^2$) (Baritocalcite), de carbonate de chaux et de chlorure de calcium ($CaO, CO^2 + CaCl + 3HO$) que l'on obtient en traitant par un peu d'eau, au contact de l'air, le chlorure de calcium qui contient toujours un excès de chaux, ou qu'on rend alcalin par un peu d'ammoniaque. (Fritzsche.)

Borate de chaux

986. On le trouve en rognons, composés de fibres soyeuses (hayésine), au Pérou, et en croûtes superficielles en Toscane. Il est hydraté et mélangé de sulfate de soude. On l'exploite pour en retirer l'acide borique et on l'emploie directement comme fondant.

Il existe un borate de soude et de chaux (boronatrocalcite) et un borosilicate de chaux (diatholite) cristallisé en prismes rhomboïdaux droits.

Silicates de chaux

Les silicates naturels qui renferment de la chaux sont nombreux. Le silicate de chaux est un des éléments principaux du verre.

Caractères des sels de chaux

987. Les sels de chaux sont généralement incolores, leur saveur est piquante, ils colorent en rouge la flamme de l'alcool.

Carbonates de potasse. — Ils donnent un précipité de carbonate de chaux insoluble.

Acide sulfurique ou sulfate. — Dans une dissolution très-étendue de sel de chaux, il ne se forme pas de précipité. Ce caractère permet de distinguer la chaux de la strontiane et surtout de la baryte. Si la dissolution est concentrée ou par l'addition d'un peu d'alcool, on obtiendra un précipité cristallin.

Oxalate d'ammoniaque. — Il donne, avec les dissolutions de chaux, un précipité blanc, grenu, d'oxalate de chaux, insoluble dans l'eau et l'acide acétique, mais soluble dans les acides puissants, même étendus.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les sels des métaux alcalino-terreux se distinguent des métaux alcalins par l'insolubilité de leurs carbonates; ils se distinguent des métaux terreux ou des mé-

taux proprement dits par la solubilité de leurs oxydes; aussi ne donnent-ils pas de précipité quand on verse de l'ammoniaque (exempte de carbonate) dans leurs dissolutions.

CHAUX, MORTIERS, CIMENTS.

La chaux est le résidu de la calcination des calcaires. Son principal usage est dans la fabrication des mortiers, que l'on prépare en mélangeant du sable avec de la chaux éteinte délayée dans l'eau. Ces mortiers durcissent quand ils sont placés dans des conditions convenables, et ils contractent une adhérence considérable avec les corps qui sont en contact avec eux. Aussi peut-on dire qu'ils servent à *souder* les pierres de nos maisons ou de nos édifices.

988. **Cuisson de la chaux.** — On effectue cette opération dans des fourneaux de formes diverses; les *fours à chaux* les plus simples et les plus faciles à établir ont la forme ovoïde représentée par la figure 157. Les parois sont garnies de briques réfractaires; des ouvertures latérales pratiquées au bas du fourneau permettent d'y introduire le combustible et de défourner la chaux. On commence par établir une voûte avec les plus gros morceaux de calcaire, on recouvre cette voûte de lits de morceaux plus petits, mais de manière à ménager dans toute la hauteur des intervalles pour le passage des gaz. On allume ensuite un feu modéré sous la voûte, avec du petit bois ou de la tourbe, et on élève progressivement la température jusqu'au rouge, la flamme s'élève à travers la masse et transforme peu à peu le calcaire en chaux. La décomposition s'effectue à une température moins élevée dans ces fours que dans un creuset, parce qu'elle est facilitée par le dégagement des gaz et des vapeurs qui se produisent dans le fourneau, surtout si la pierre n'est pas sèche (685).

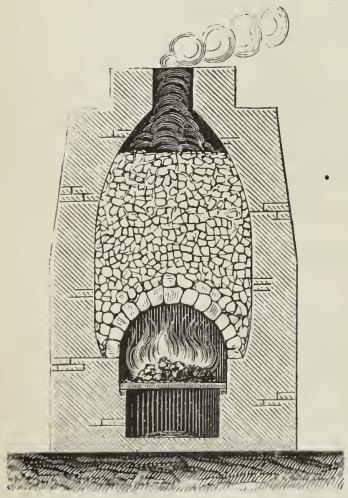


Fig. 157.

Ces fours ont l'inconvénient d'être intermittents; on les remplace aujourd'hui avec avantage par des fours continus ou *coulants*, qu'on ap-

pelle ainsi parce qu'en chargeant la pierre calcaire par l'ouverture supérieure on peut en retirer, d'une manière continue, la chaux cuite par la partie inférieure. Ces fours (*fig.* 158) ont une hauteur de 8 à 10 mètres; ils sont formés d'un double cône garni de briques réfrac-

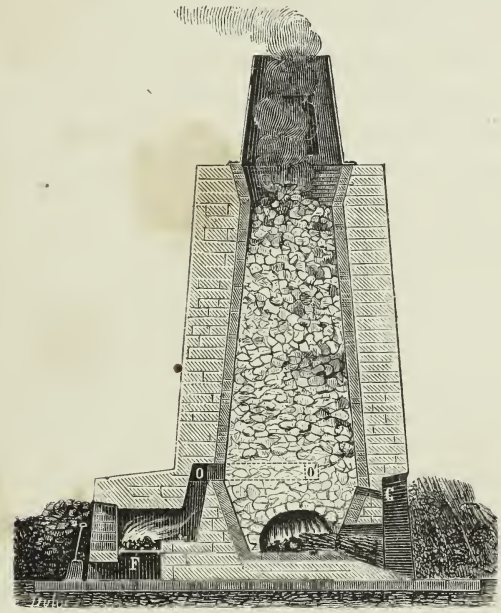


Fig. 158.

taires, chauffés par un foyer latéral où l'on peut brûler de la houille, du bois ou de la tourbe. La flamme et les produits de la combustion arrivent dans le fourneau par trois ouvertures latérales O situées dans un même plan horizontal, à 2 mètres de la base du fourneau. Du côté opposé au foyer et à la partie inférieure se trouve une ouverture C qui sert au défournement de la chaux.

On forme, comme dans le four précédent, une voûte avec les gros morceaux de calcaire, et on le remplit ensuite de fragments concassés; on fait ensuite un feu de bois sous la voûte, et quand la masse est portée au rouge jusqu'à la hauteur des ouvertures latérales qui amènent la flamme du foyer latéral F, on cesse le feu à la partie inférieure et l'on active la combustion dans ce foyer. La pierre peut cuire alors dans les parties supérieures du fourneau. Toutes les douze heures on enlève la chaux qui se trouve au bas du cylindre, et l'on introduit de la pierre par la partie supérieure.

989. **Diverses espèces de chaux.** — Les propriétés de la chaux diffèrent essentiellement avec la composition des calcaires qui ont servi à la préparer. On peut distinguer les diverses variétés en trois classes : les *chaux aériennes*, les *chaux hydrauliques* et les *ciments*.

990. **Chaux aériennes.** — Les chaux aériennes sont celles que l'on emploie dans la construction des édifices ordinaires, parce qu'elles ont la propriété de donner, quand on les mélange avec du sable après les avoir éteintes, des mortiers qui durcissent à l'air; les chaux aériennes comprennent les *chaux grasses* et les *chaux maigres*.

1° *Chaux grasses.* — On donne ce nom à la chaux qui provient de la calcination du marbre et des calcaires purs. La chaux grasse est ordinairement blanche, elle s'éteint en dégageant beaucoup de chaleur et augmente considérablement de volume ou *foisonne* beaucoup (2 à 3 fois); elle forme, avec une quantité suffisante d'eau, une pâte liante et résistante.

2° *Chaux maigres.* — Elles proviennent des calcaires magnésiens et ferrugineux, elles ont une couleur grise ou fauve, s'échauffent peu quand on les éteint, et augmentent peu de volume en se délitant; avec l'eau elles donnent une pâte courte et peu liante. C'est surtout à la magnésie que cette chaux doit ses propriétés. Les mortiers qu'elle donne manquent de ténacité; aussi les emploie-t-on aussi rarement que possible.

991. **Chaux hydrauliques.** — Les chaux hydrauliques se solidifient promptement sous l'eau, tandis que les précédentes s'y dissolvent; par contre, elles ne prennent à l'air qu'une médiocre consistance. Elles s'échauffent peu au contact de l'eau, se délitent peu et foisonnent à peine en s'éteignant.

Les bonnes chaux hydrauliques *font prise* sous l'eau, c'est-à-dire se solidifient du second au quatrième jour d'immersion. Au bout d'un mois elles sont dures et complétement insolubles; après cinq ou six mois elles sont aussi dures que la pierre calcaire et se brisent, sous l'influence du choc, en éclats dont la cassure est écailleuse. On comprend toute l'importance d'une semblable propriété pour les constructions hydrauliques.

992. **Ciments.** — Le ciment est une chaux hydraulique particulière qui ne s'éteint pas; sa poussière mélangée à l'eau donne une pâte qui se solidifie presque instantanément au contact de l'air ou même sous l'eau. C'est donc, au point de vue de cette propriété, un *plâtre* insoluble dans l'eau et aussi propre, par conséquent, aux constructions hydrauliques qu'aux constructions aériennes.

995. **Théorie de la solidification des diverses chaux.** — Les chaux aériennes forment des mortiers qui durcissent peu à peu et finissent par acquérir une grande résistance par leur contact prolongé avec l'air, parce que l'acide carbonique de l'atmosphère transforme lentement leur chaux dissoute en carbonate insoluble, qui se dépose sur tous les grains de sable du mortier et contracte avec eux une adhérence très-grande; cette transformation ne s'effectue que dans les parties des constructions où l'air a un libre accès; par conséquent, il peut arriver que la matière enfouie dans la profondeur des murs très-épais reste à l'état de bouillie de chaux, l'évaporation de l'eau étant d'ailleurs supprimée par suite de la formation d'une couche de carbonate de chaux à l'extérieur, constituant une enveloppe imperméable. C'est ainsi qu'à Strasbourg, en démolissant, en 1822, le soubassement d'un bastion qui datait de 1666, on trouva le mortier de l'intérieur aussi frais qu'au moment de la pose.

Cette transformation de la chaux est accompagnée d'un retrait assez considérable de la matière, c'est pourquoi on ajoute beaucoup de sable pour combattre cet effet. On mélange ordinairement 3 à 4 parties de sable bien lavé avec 1 partie de chaux, et on ne laisse entre les pierres que l'on veut cimenter qu'une faible épaisseur de mortier. Il faut éviter en outre une dessiccation trop rapide du mortier, afin que l'acide carbonique de l'air puisse agir longtemps sur la chaux dissoute et dépose ainsi la plus grande quantité possible de carbonate très-cohérent sur la surface des corps étrangers, de manière à les sonder intimement.

Les chaux maigres peuvent être considérées comme un mélange de chaux grasse et de matières étrangères; elles peuvent servir aux mêmes usages que celles-ci, mais elles ont une infériorité bien évidente, et dépendante de la proportion plus ou moins grande de matières étrangères qu'elles contiennent.

La théorie de la préparation et des effets des chaux hydrauliques est surtout due à l'illustre ingénieur Vicat; sa découverte doit être considérée comme l'une des plus utiles du siècle, par suite des immenses applications qu'elle a reçues et qu'elle reçoit constamment de nos jours.

Les chaux moyennement hydrauliques contiennent 9 à 10 pour 100 d'argile (silicate d'alumine); celles qui le sont plus en contiennent 20 à 30. Cette argile est extrêmement divisée dans la masse calcaire; pendant la calcination, il se produit alors dans toute la masse du silicate et de l'aluminate de chaux, qui s'hydratent lentement sous l'influence de l'eau, en formant une masse très-dure et compacte, si le mortier est resté à l'état mou pendant le temps nécessaire à l'hydratation. D'après

M. Rivot, la composition du silicate de chaux hydraté qui se produit est représentée par la formule $3CaO,SiO^3 + 6HO$; celle de l'aluminate est moins bien connue, surtout quant à l'eau qu'elle renferme. L'alumine n'est pas d'ailleurs indispensable dans la chaux hydraulique ; celle de Sénonches n'en contient pas, mais la silice divisée est absolument nécessaire.

On comprend facilement, d'après ce qui précède, qu'il soit possible de fabriquer de la chaux hydraulique en calcinant un mélange de craie ou de chaux et d'argile. C'est ce qu'on a fait dès 1818, sur une grande échelle, pour les constructions de grands travaux hydrauliques à Paris. On mélangeait intimement 4 parties de craie de Meudon et 1 partie d'argile de Vanves ou de Passy ; on en façonnait des briques que l'on cuisait ensuite à une température convenable.

Il n'est pas nécessaire, d'ailleurs, de mélanger l'argile avec de la craie pour rendre la chaux hydraulique ; l'argile légèrement calcinée avec 1/200 de chaux et mélangée ensuite avec la chaux grasse la rend hydraulique, l'argile crue ne produit aucun effet. La calcination a donc pour but de modifier l'argile et de rendre ses éléments aptes à entrer en combinaison avec la chaux. Plusieurs matières naturelles produisent cet effet ; les plus anciennement connues portent le nom de *pouzzolanes :* ce sont des argiles poreuses d'origine évidemment volcanique, que l'on trouve abondamment au Vésuve. Les Romains, qui connaissaient leur propriété, s'en servaient pour durcir leurs mortiers. D'autres argiles volcaniques (trass), les briques, les tuiles, etc., produisent le même effet. Ces dernières, toutefois, sont de mauvaises pouzzolanes. On peut, d'ailleurs, juger de la qualité d'une pouzzolane en mettant ces matières en contact avec de l'eau de chaux, ou mieux, comme l'indique M. H. Mangon, avec une dissolution de chaux dans le sucre, qui dissout une quantité considérable de cet alcali. La chaux est absorbée peu à peu par la pouzzolane et passe à l'état de composé insoluble ; leur pouvoir hydraulique peut alors se mesurer par la quantité de chaux qu'elles absorbent.

Le ciment hydraulique, appelé improprement ciment romain, n'est connu que depuis 1796 ; on l'obtient, en Angleterre, en calcinant modérément certains galets calcaires très-argileux, extrêmement compactes et très-tenaces, qu'on trouve en abondance sur le bord de la mer dans les comtés de Sommerset et de Clamorgan ; on a trouvé depuis un calcaire donnant une chaux tout à fait semblable, à Boulogne-sur-Mer, à Pouilly (Côte-d'Or), à Vassy (Yonne) et en Russie. La théorie de sa

solidification est la même que celle des chaux hydrauliques; mais il diffère de tous les ciments que l'on peut reproduire artificiellement, parce qu'il reprend, en durcissant, la compacité de la pierre qui l'a fourni; les ciments artificiels ne prennent jamais ce degré de consistance. Ajoutons que la pierre à ciment contient toujours une certaine quantité de pyrite qui se transforme en plâtre et en oxyde de fer par la calcination; ce plâtre intervient pour une certaine part dans les propriétés du ciment.

994. **Applications. Bétons.** — Les *mortiers hydrauliques* modernes sont ordinairement faits avec un mélange de pouzzolanes naturelles ou artificielles; ils ne le cèdent sous aucun rapport aux mortiers employés dans les constructions romaines. Ces mortiers, mélangés avec deux ou trois fois leur volume de petits cailloux anguleux, forment le *béton*. Ce mélange, que l'on fabrique sur les chantiers, introduit dans une enceinte de dimensions quelconques et par couches successives, s'y solidifie au bout de quelque temps, en formant une seule masse. Les *formes de radoub* ou bassins dans lesquels on fait entrer les navires de guerre à réparer et que l'on met à sec à l'aide de pompes, quand le vaisseau y est introduit, se construisent aujourd'hui facilement avec cette matière. On coule d'abord une vaste cuvette en béton, dans laquelle l'épuisement de l'eau devient facile, on peut alors travailler dans cette cuvette comme on le ferait sur le sol. Dans les grands travaux du port de Cherbourg, on a souvent employé des pierres factices en béton, dont le volume était parfois de 8 à 9 mètres cubes. Aujourd'hui les piles des ponts reposent le plus ordinairement sur une masse plus ou moins considérable de béton.

CHAPITRE VII

MAGNÉSIUM ET ALUMINIUM

995. Ces deux métaux, par l'ensemble de leurs propriétés, devraient être placés aux deux extrémités de la série des métaux communs. En effet, le magnésium, métal très-altérable, forme le passage entre les métaux précédemment étudiés et les métaux communs (fer, zinc, cuivre, plomb, etc.), tandis que l'aluminium, par sa résistance à la plupart des agents chimiques, est intermédiaire entre ces métaux et les métaux précieux. Mais si l'on veut les classer d'après les propriétés de leurs oxydes, on arrive à une tout autre conclusion. La magnésie, isomorphe de l'une des formes de la chaux, doit être placée entre cet oxyde et les protoxydes de fer, de manganèse, de zinc, etc., car tous les sels de ces protoxydes sont isomorphes de ceux de magnésie. L'alumine, au contraire, se rapproche, par toutes ses propriétés, des sesquioxydes de fer, de chrome et de manganèse. A ce point de vue, il conviendrait d'étudier, d'une part, les protoxydes (de magnésium, de fer, de zinc, etc.), et, d'autre part, les sesquioxydes (d'aluminium, de fer, etc.); c'est uniquement pour ne pas séparer des métaux de leurs divers composés que cet ordre n'a pas été accepté. Mais, pour rapprocher, autant que possible, les métaux qui donnent des composés analogues, nous avons fait précéder l'histoire du manganèse et des métaux de la troisième section de l'étude des deux métaux qui font l'objet de ce chapitre et du suivant.

MAGNÉSIUM = 12.

996. **État naturel.** — Ce métal est très-répandu dans la nature à l'état de magnésie, et combiné aux acides silicique et carbonique, il constitue des composés importants, qui sont les éléments de plusieurs

espèces de roches. Il existe dans l'eau de la mer et de plusieurs sources, à l'état de chlorure et de sulfate. C'est peut-être le seul métal abondant qui soit sans emploi bien important; on ne l'employait jusqu'à ces derniers temps qu'à l'état de sulfate et de carbonate, comme purgatif; mais beaucoup d'autres substances peuvent le remplacer pour cet usage. On commence à se servir de la magnésie pour la fabrication de matériaux réfractaires, et comme substance hydraulique, de même manière que la chaux.

997. **Historique.** — Le magnésium a été isolé en 1831, par M. Bussy, par le procédé imaginé quelques années auparavant par M. Wöhler pour la préparation des métaux des terres. En 1855, M. Bunsen le prépara en quantités plus considérables, en décomposant le chlorure de magnésium fondu par le courant de la pile; ce fut le commencement des recherches qui le conduisirent, de concert avec M. Mathiessen, à préparer le calcium, le strontium et le barium, dont les propriétés étaient restées jusqu'alors à peu près inconnues. Plus récemment, MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron rendirent le procédé de M. Bussy tellement pratique, qu'il est facile aujourd'hui de préparer le magnésium dans les cours.

998. **Préparation.** — On verse rapidement dans un creuset de terre porté au bon rouge un mélange intime formé de

Chlorure de magnésium anhydre. . .	6 parties.
Chlorure de potassium.	1 —
Fluorure de calcium.	1 —
Sodium coupé en morceaux.	1 —

On ferme avec un couvercle; il se produit bientôt une réaction très-vive, et lorsqu'elle est terminée, on retire le creuset du feu et l'on agite pendant toute la durée du refroidissement avec une tige de fer, de manière à rassembler, autant que possible, le métal en un seul culot qui vient à la surface. La matière solidifiée, on casse le creuset et l'on retire de la scorie quelques globules qu'on distille avec le culot principal, pour obtenir le métal absolument pur.

999. **Propriétés.** — Métal blanc d'argent que l'on peut réduire en lames et en fils[1]. Son poids spécifique est 1,75. Le magnésium

[1] On fabrique les fils de magnésium par compression, à peu près de la même manière que les tubes de plomb. On les emploie depuis quelque temps en Angleterre pour produire une lumière extrêmement vive et riche en rayons chimiques, qui peut remplacer la lumière solaire dans la photographie. Il suffit de chauffer l'extrémité d'un de ces fils dans la flamme d'une lampe à alcool pour l'enflammer, la combustion se propage alors de proche en proche avec assez de régularité.

fond au rouge (à 500°) et se volatilise à une température plus élevée; aussi peut-on le distiller à peu près comme le zinc. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il brûle avec une flamme éclatante, en donnant des étincelles bleu-indigo; le produit de la combustion est de la magnésie infusible; c'est elle qui, portée à l'incandescence par la chaleur dégagée par la combustion du métal, donne à la flamme son vif éclat. Le magnésium est peu altérable dans l'air ou dans l'eau, à la température ordinaire, mais il décompose l'eau chaude, surtout quand il est divisé. Il s'enflamme sur l'acide chlorhydrique chaud et se dissout facilement dans les sels ammoniacaux, en dégageant de l'hydrogène.

Oxyde de magnésium ou magnésie. $MgO = 20$.

1000. **Préparation.** — On l'obtient ordinairement en calcinant au-dessous du rouge la magnésie blanche des pharmaciens ou hydrocarbonate de magnésie; on l'obtient sous forme plus compacte, en décomposant l'azotate de magnésie par la chaleur.

1001. **Propriétés.** — La magnésie pure est une terre blanche et infusible aux températures les plus élevées; légèrement calcinée, elle est un peu soluble dans l'eau, et, comme la chaux, plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante; sa dissolution a une réaction alcaline faible, mais bien prononcée. Son poids spécifique est 2,3.

La magnésie se combine avec l'eau et forme un hydrate (MgO,HO) que l'on trouve cristallisé dans la nature; on obtient cet hydrate, à l'état amorphe, en décomposant un sel de magnésie par la potasse, ou en mettant la magnésie caustique en contact prolongé avec l'eau. L'hydratation a lieu sans dégagement sensible de chaleur. La magnésie, comme la chaux, neutralise complétement l'acide sulfurique; c'est donc une base énergique, ce qui la distingue des autres terres; elle sert de passage entre les oxydes solubles et les oxydes métalliques ou terreux, qui sont tous insolubles.

La magnésie fortement calcinée ne s'altère plus à l'air, elle se dissout avec lenteur dans les acides, même énergiques; on retrouve dans presque tous les oxydes insolubles cette différence de propriétés entre le produit préparé à une basse température, et celui qui a été fortement chauffé, mais ce fait a une importance particulière pour la magnésie; on a recommandé, en effet, l'usage de cette base dans

les empoisonnements par l'acide arsénieux, parce qu'elle donne, en se combinant à cet acide, un produit insoluble; il est donc *indispensable* de n'employer dans ce cas que de la magnésie légèrement calcinée. Elle peut servir également avec succès à combattre les aigreurs d'estomac.

1002. **Hydraulicité de la magnésie.** — M. H. Sainte-Claire Deville a montré que la magnésie faiblement calcinée, maintenue pendant plusieurs semaines sous l'eau, devient assez dure pour rayer le marbre, dont elle a pris la densité et la ténacité. Elle est alors translucide comme de l'albâtre et devient absolument inaltérable à l'air. Il se forme dans ces circonstances l'hydrate ordinaire MgO,HO.

Mais, si l'on calcine la magnésie au rouge-blanc, elle ne fait plus prise avec l'eau et perd par conséquent ses propriétés hydrauliques.

Un mélange de craie, de marbre ou de sable de Fontainebleau et de magnésie peu calcinée, donne avec l'eau une pâte, qui se moule assez bien et qui donne, après quelque temps de séjour dans l'eau, des produits très-solides. C'est ce qui explique comment la calcination ménagée de certaines dolomies, produit des matières employées depuis plusieurs années en Angleterre comme chaux hydrauliques et comme ciments. Mais il importe que la calcination n'ait pas amené une décomposition trop profonde du carbonate de chaux; car, si le mélange de magnésie et de carbonate de chaux fait très-rapidement prise, il n'en est pas de même du mélange des deux bases, qui se délite immédiatement sous l'eau.

Le plâtre mélangé à la magnésie en diminue les propriétés hydrauliques.

La magnésie pure, qu'on peut facilement retirer du chlorure de magnésium (eaux mères des marais salants) ou du carbonate naturel, pourrait évidemment rendre de grands services dans les constructions sous-marines. La cause principale qui rend les chaux hydrauliques ordinaires si altérables, au contact prolongé de l'eau de mer est la propriété que possède la chaux, de se dissoudre dans cette eau, en réagissant sur les sels magnésiens qui y sont contenus. La magnésie n'éprouverait au contraire aucune altération dans ces circonstances.

La magnésie fortement calcinée peut au contraire servir comme matière réfractaire, de préférence à la chaux, qui se délite facilement au contact de l'air.

Chlorure de magnésium.

1003. On le prépare, dans les laboratoires, en dissolvant de la magnésie blanche dans l'acide chlorhydrique : il se dégage de l'acide carbonique.

En évaporant cette liqueur, on obtient des cristaux hydratés, prismes rhomboïdaux droits, qui ont pour composition $MgCl + 6HO$, mais que l'on ne peut dessécher sans transformer le chlorure en oxyde (568); les chlorures alcalins donnent au chlorure de magnésium, en se combinant avec lui, assez de stabilité pour rendre possible sa dessiccation. On emploie d'ordinaire le chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on chauffe vivement le mélange au rouge; le chlorhydrate d'ammoniaque se volatilise, et le chlorure de magnésium anhydre fond; on l'obtient ainsi sous forme d'une masse qui se partage facilement en lamelles micacées et que l'on conserve à l'abri de l'humidité de l'air.

L'eau de mer et la plupart des eaux des sources contiennent du chlorure de magnésium; aussi, quand on les distille, elles finissent, lorsqu'elles sont trop concentrées, par laisser dégager des vapeurs d'acide chlorhydrique, par suite de la décomposition du chlorure sous l'influence de l'eau. Il faut tenir compte de ce fait dans la distillation des eaux chargées de quantités notables de ce sel.

Le chlorure de magnésium hydraté est soluble dans 0,6 parties d'eau froide et dans 0,27 d'eau bouillante. L'alcool à 90 centièmes en dissout le $\frac{1}{5}$ de son poids, et la moitié s'il est à 82 centièmes.

1004. **Combinaisons du chlorure de magnésium.** — Le chlorure de magnésium se combine facilement aux chlorures alcalins.

La carnallite de Stassfurt est un chlorure double de potassium et de magnésium.

$$2MgCl + KCl + 6HO.$$

Le chlorure double de sodium et de magnésium a pour formule

$$2MgCl + NaCl + 2HO.$$

Le chlorure double d'ammonium et de magnésium est cristallisé en prismes rhomboïdaux droits, comme celui de potassium; il a la même formule

$$2MgCl + AzH^4Cl + 6HO.$$

La tachhydrite est un chlorure double de magnésium et de chaux naturel

$$2MgCl + CaCl + 12HO,$$

déliquescent, en masses arrondies et translucides.

AUTRES COMPOSÉS BINAIRES.

1005. Le *bromure de magnésium* et l'*iodure de magnésium* sont très-solubles comme le chlorure; le bromure peut cristalliser avec 6 équivalents d'eau; on le trouve avec le chlorure dans les eaux mères des marais salants. La dissolution de ces deux composés se décompose encore plus facilement que celle du chlorure par l'action de la chaleur.

Le *fluorure de magnésium* est insoluble, mais le fluorure double de magnésium et de silicium est très-soluble et peut être obtenu en prismes hexagonaux volumineux contenant 3 équivalents d'eau.

Le *sulfure de magnésium* ne s'obtient pas facilement par la combinaison directe du magnésium et du soufre; il est plus commode d'employer le procédé de M. Fremy, qui consiste à faire passer du sulfure de carbone sur un mélange de magnésie et de charbon chauffé au rouge.

Ce sulfure est décomposable par l'eau à l'ébullition en acide sulfhydrique et magnésie, mais il se forme d'abord du sulfhydrate de sulfure de magnésium soluble, qui se forme dans la réaction des sulfures alcalins sur les sels de magnésie, ou quand on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau tenant en suspension de la magnésie.

L'*azoture de magnésium* ($AzMg^3$) se produit dans la préparation du magnésium, parce que le chlorure employé retient toujours un peu de chlorhydrate d'ammoniaque. Il existe en petits cristaux transparents et incolores qui se décomposent au contact de l'humidité en fournissant de l'ammoniaque et de la magnésie.

Le *phosphure de magnésium* s'obtient par la combinaison directe des deux corps en une masse homogène dure, cassante et peu fusible d'un gris d'acier. L'eau et les acides l'attaquent avec dégagement de phosphure d'hydrogène.

L'*arséniure de magnésium* se forme aussi directement avec un vif dégagement de chaleur.

Le *siliciure de magnésium* sert à la préparation de l'hydrogène silicié spontanément inflammable (412).

PRINCIPAUX SELS DE MAGNÉSIE.

Sulfate de magnésie, $MgO,SO^3 + 7HO$.

1006. **Préparation.** — Les eaux naturelles d'Epsom, en Angleterre, et de Sedlitz, en Bohême, en contiennent des quantités notables, que l'on en peut extraire par l'évaporation. Mais on l'obtient ordinairement en traitant les dolomies (carbonates calcaires très-riches en magnésie) par l'acide sulfurique; il se forme alors du sulfate de magnésie et du sulfate de chaux, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique. Dans les fabriques où l'on opère cette réaction, on utilise ordinairement ce gaz pour transformer le carbonate de soude en cristaux de bicarbonate; on sépare ensuite le sulfate de magnésie du sulfate de chaux, par l'évaporation de la liqueur. Le sulfate de magnésie, très-soluble dans l'eau chaude, reste en dissolution, tandis que le sulfate de chaux se précipite.

1007. **Propriétés.** — C'est un sel incolore, doué de la saveur amère des sels de magnésie ; 100 parties d'eau dissolvent 26 parties de sulfate anhydre à 0°, et 72 parties à 97°. Par refroidissement, il se dépose à l'état d'hydrate, dont la composition varie avec la température de la cristallisation.

Le sulfate de magnésie, cristallisé à la température de zéro, contient 12 équivalents d'eau, celui qui cristallise à la température ordinaire en contient 7, et enfin, à + 30°, le sel se dépose avec 6 équivalents d'eau. Quand on chauffe le sulfate de magnésie ordinaire, il perd d'abord 1 équivalent d'eau ; puis 5 jusqu'à 132°; il ne perd son dernier équivalent d'eau qu'à 210°. Il fond au rouge et se décompose à une température très-élevée, en donnant de la magnésie cristallisée en octaèdres réguliers, si l'on opère la décomposition en présence du sulfate de potasse (597).

Le sulfate de magnésie se combine avec les sulfates alcalins et le sulfate d'ammoniaque, et donne des sels isomorphes qui contiennent tous 6 équivalents d'eau; 1 équivalent d'eau du sulfate de magnésie ordinaire ($MgO,SO^3,7HO$) y est donc remplacé par 1 équivalent de sulfate; les sulfates des protoxydes de zinc, de nickel, de cobalt, etc., se comportent de la même manière. Nous avons vu que le sulfate double de magnésie et de potasse se produisait dans le traitement des eaux mères des marais salants.

Le sulfate de magnésie est employé en médecine comme laxatif; il sert aussi à la préparation de la magnésie blanche. Ses usages sont donc très-restreints.

1008. **Origine du sulfate de magnésie naturel.** — On admet que le sulfate de magnésie contenu dans l'eau des sources est dû à la décomposition réciproque du gypse et du carbonate de magnésie. En filtrant, en effet, à plusieurs reprises, une eau saturée de sulfate de chaux à travers une couche épaisse d'un calcaire magnésien, elle finit par ne plus contenir que du sulfate de magnésie.

Phosphates de magnésie.

1009. **Phosphate tribasique de magnésie.** $3MgO,PhO^5 + 7HO$.— On l'obtient en précipitant le phosphate correspondant de soude par les sels de magnésie. Il est peu soluble dans l'eau $\left(\frac{1}{5000}\right)$; les sels alcalins augmentent sa solubilité. Le phosphate anhydre combiné au chlorure de magnésium, constitue la wagnérite ($MgCl + 3MgO,PhO^5$), que MM. Deville et Caron ont reproduite en fondant le phosphate de magnésie avec un excès de chlorure de magnésium anhydre. La masse reprise par l'eau laisse de beaux cristaux de wagnérite.

1010. **Phosphate bibasique de magnésie.** $(2MgO,HO,PhO^5) + Aq$.— Ce sel se forme lorsqu'on mélange les solutions de phosphate de soude ordinaire avec du sulfate de magnésie en excès. Le mélange peut même s'opérer sans précipitation, mais bientôt la liqueur laisse déposer de beaux cristaux très-efflorescents d'un phosphate à 14 équivalents d'eau $2MgO,HO,PhO^5 + 14HO$. On obtient le même sel différemment hydraté quand on laisse digérer le carbonate de magnésie en excès avec de l'acide phosphorique. Si la digestion a lieu à froid, le sel retient 9 équivalents d'eau et 6 seulement à 100°. Il est bien cristallisé dans les deux cas.

En chauffant ce phosphate en vase clos vers 120°, on le dédouble en phosphate acide soluble et phosphate tribasique de magnésie cristallisé avec 5 équivalents d'eau

$$2((2MgO,HO)PhO^5) = 3MgO,PhO^5 + (MgO,2HO)PhO^5$$

Ce mode de dédoublement est très-fréquent dans les phosphates métalliques lorsqu'on les chauffe avec de l'eau à une température voisine de 100° (H. Debray).

1011. **Phosphates doubles.** — Le plus important est le phosphate ammoniaco-magnésien,

$$(AzH^4O,2MgO)PhO^5 + 12HO.$$

Les calculs de la vessie sont le plus ordinairement constitués par ce phosphate; il se dépose sous forme de petits cristaux réguliers dans les urines putréfiées. On l'obtient également en poudre cristalline, lorsqu'on mélange une dissolution d'un sel de magnésie additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque avec une dissolution de phosphate alcalin. Il est à peine soluble dans l'eau pure, et tout à fait insoluble dans l'eau ammoniacale (1/3 d'ammoniaque pour une partie d'eau). Ces propriétés sont importantes parce qu'elles permettent de reconnaître et de doser la magnésie et l'acide phosphorique. Toutefois la précipitation est plus complète quand le phosphate est en excès; il faut dans tous les cas laver le précipité avec de l'eau fortement ammoniacale.

La calcination le transforme en pyrophosphate de magnésie avec incandescence, si le sel est bien pur. On le pèse à cet état.

Lorsqu'on projette du phosphate ammoniaco-magnésien dans de l'eau chaude, surtout à 100°, il se dédouble en phosphate tribasique de magnésie et en phosphate d'ammoniaque qui dégage beaucoup d'ammoniaque (848) (H. Debray). La formule de la réaction

$$3[(2MgO,AzH^4O)PhO^5)] = 2(3MgO,PhO^5) + 3AzH^4O,PhO^5.$$

On voit pourquoi dans les analyses, il est nécessaire de précipiter à froid le phosphate ammoniaco-magnésien.

Il existe des phosphates doubles correspondants de potasse et de soude : $2MgO,KO,PhO^5 + 10HO$ et $2MgO,NaO,PhO^5 + 18HO$, que l'on obtient facilement en faisant digérer de la magnésie avec des phosphates acides de potasse ou de soude.

Arséniates de magnésie.

1012. Les arséniates de magnésie ont été peu étudiés; on ne connaît bien que l'arséniate ammoniaco-magnésien $2MgO,AzH^4O,AsO^5 + 12HO$, qui correspond au phosphate ammoniaco-magnésien, par sa composition et ses propriétés. On l'obtient en mélangeant des dissolutions d'acide arsénique et d'azotate ammoniacal de magnésie, en petits cristaux qui se déposent lentement sur les parois du verre et qui sont faciles à recueillir et à laver. Il est peu soluble dans une eau ammoniacale ($\frac{1}{15000}$ environ), il est beaucoup plus soluble dans l'eau pure. Chauffé

à 100°, il perd 11 équivalents d'eau. On se sert de ce sel pour doser l'acide arsénique et le séparer de l'acide arsénieux, il faut alors peser l'arséniate à 100° parce que lorsqu'on calcine ce sel, une partie de l'acide arsénique, se trouve ramené par l'ammoniaque à l'état d'acide arsénieux qui se volatilise. Une calcination rapide peut amener une perte de 8 à 10 p. 100 dans le poids de l'arséniate calciné; en élevant progressivement la température on peut bien diminuer beaucoup cette perte, mais il vaut mieux ne pas dépasser 100°.

Carbonates de magnésie.

1013. Le carbonate de magnésie, MgO,CO^2, existe dans la nature, à l'état de liberté (Giobertite), mais le plus souvent associé au carbonate de chaux, avec lequel il constitue les dolomies (MgO,CO^2+CaO,CO^2). Nous avons vu (693) que de Sénarmont l'avait reproduit en chauffant dans des tubes fermés un mélange de sulfate de magnésie et de carbonate alcalin. On obtient ainsi des rhomboèdres identiques aux cristaux naturels. Ce carbonate est soluble dans l'acide carbonique, et, d'après G. Rose, si l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient un carbonate cristallisé ayant pour formule MgO,CO^2+3HO; si, au contraire, on évapore au bain-marie, on obtiendra le carbonate anhydre MgO,CO^2 avec la forme de l'arragonite. Enfin, d'après M. Fritzsche, la dissolution de bicarbonate de magnésie évaporée spontanément à 0° donnerait un autre hydrate à 5 équivalents d'eau, MgO,CO^2+5HO. Une douce chaleur décompose les deux hydrates en carbonate neutre anhydre.

Si l'on mêle une dissolution chaude de sulfate de magnésie à une dissolution de carbonate neutre de soude, il se produit un précipité blanc gélatineux qui se transforme par la dessiccation en une masse blanche, douce au toucher et d'une légèreté remarquable. C'est la *magnésie blanche* des pharmaciens. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique. Le produit formé a en effet pour composition :

$$4MgO,3CO^2,HO+3HO.$$

Et il résulte de la réaction suivante :

$$4(MgO,SO^3)+4(NaO,CO^2)+Aq=4MgO,3CO^2,HO+3HO+4(NaO,SO^3)+CO^2.$$

Quand la précipitation s'effectue à la température ordinaire ou du moins au-dessous de l'ébullition, le carbonate de magnésie obtenu n'a pas de composition bien déterminée.

On prépare actuellement la *magnésie blanche*, en Angleterre, en traitant les dolomies par de l'eau chargée d'acide carbonique à la pression de plusieurs atmosphères. On obtient ainsi une dissolution de bicarbonate de magnésie contenant très-peu de chaux ; on la porte à l'ébullition, le carbonate de magnésie soluble qu'elle contient se décompose en carbonate insoluble, qui se précipite, et en acide carbonique, qui se dégage.

Carbonates doubles.

1014. **Carbonate double de potasse et de magnésie.** — Lorsqu'on mélange une solution froide d'un sel de magnésie avec un excès de bicarbonate de potasse, il se sépare, après quelques jours, des cristaux volumineux de carbonate double

$$KO,CO^2 + 2(MgO,CO^2) + 9HO.$$

Un mélange de magnésie blanche maintenu à la température de 60 à 70°, pendant 12 ou 15 heures, donne un autre carbonate cristallisé

$$KO,CO^2 + MgO,CO^2 + 4HO.$$

1015. **Carbonate de soude et de magnésie.** — Le bicarbonate de soude donne dans ces circonstances de petits prismes hexagonaux réguliers et pyramidés d'un carbonate anhydre

$$NaO,CO^2 + MgO,CO^2.$$

Mais si l'on précipite à froid un sel de magnésie par du bicarbonate de soude, il se forme du carbonate de magnésie neutre à 3 équivalents d'eau (H. Sainte-Claire Deville).

1016. **Carbonate de magnésie et d'ammonium.** — Avec le sesquicarbonate d'ammoniaque on obtient un carbonate double

$$AzH^4O,CO^2 + MgO,CO^2 + 4HO.$$

en cristaux rhomboédriques transparents. Avec le bicarbonate en excès et à froid on obtient le correspondant du sel de potasse :

$$AzH^4O,CO^2 + 2(MgO,CO^2) + 9HO.$$

Il existerait même, d'après M. Favre, un sel plus hydraté qui se dépose en petites paillettes nacrées si la température est très-basse.

1017. **Carbonate double de chaux et de magnésie.** — Le carbonate de chaux et de magnésie (dolomie) résulte de la combinaison en proportions diverses des deux carbonates isomorphes.

Borates de magnésie

1018. Ebelmen a obtenu un borate de magnésie $3MgO,BO^3$, en chauffant au four à porcelaine un mélange de magnésie et d'acide borique en excès; l'acide borique se volatilise peu à peu et il reste des cristaux nacrés très-peu fusibles et insolubles.

Mais lorsqu'on fait bouillir de la magnésie blanche avec excès d'acide, on obtient des borates acides

$$MgO,6BoO^3 + 18HO \text{ et } MgO,3BoO^3 + 8HO.$$

La *boracite* est un chloroborate de magnésie naturel,

$$2(3MgO,4BoO^3) + MgCl,$$

que l'on trouve cristallisé en cubes hexaèdres dans les gisements de gypse et d'anhydrite.

Il existe également des borates doubles naturels de magnésie et de soude ou de chaux,

$$(2MgO,NaO)\,5BoO^3 + 30HO \text{ et } (MgO,3CaO)\,3BoO^3 + 6HO$$

Le premier est aussi soluble que le borax.

SILICATES DE MAGNÉSIE.

1019. Les silicates naturels de magnésie sont très-nombreux; les principaux sont le *péridot* ($2MgO.SiO^2$), dans lequel la magnésie est souvent remplacée par du protoxyde de fer qui lui communique une teinte verte. La *stéatite* a pour formule $2MgO,3SiO^2$; l'*écume de mer* est le même silicate hydraté.

Le *pyroxène* ou *augite*, et l'*amphibole*, minéraux très-abondants dans la nature sont des silicates doubles de chaux et de magnésie. Le pyroxène a pour formule

$$(CaO.SiO^2 + MgO,SiO^2).$$

1020. **Caractères des sels de magnésie.**— Les sels de magnésie solubles sont caractérisés par une saveur spéciale amère et désagréable. L'*ammoniaque* y donne un précipité, mais la moitié seulement de la magnésie est déplacée, parce que les sels de magnésie, avec une quantité équivalente de sel ammoniacal, donnent des sels doubles que l'ammoniaque en excès ne décompose plus.

Le *carbonate d'ammoniaque* ne donne pas de précipité dans les liqueurs qui contiennent des sels ammoniacaux.

Le *phosphate de soude* y donne un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

La *potasse caustique* et le *carbonate de potasse* produisent dans les sels de magnésie un précipité blanc, gélatineux, très-soluble dans une dissolution de sel ammoniac.

CHAPITRE VIII

ALUMINIUM

ALUMINIUM = 13,75.

L'aluminium est le métal le plus abondamment répandu dans la nature. Il y existe à l'état d'alumine, base de toutes les argiles. L'argile est, en effet, un silicate d'alumine hydraté ($Al^2O^3,SiO^3,2HO$) plus ou moins mélangé de matières étrangères, provenant de la décomposition des feldspaths, qui constituent, comme nous l'avons déjà dit, l'un des éléments importants des roches granitiques dont l'écorce terrestre est principalement formée. Ce n'est néanmoins que depuis un petit nombre d'années que l'on connaît les propriétés éminemment utilisables de ce métal et qu'on le prépare industriellement. La raison en est simple : les méthodes peu compliquées de la métallurgie ordinaire, qui consistent principalement dans la réduction des oxydes par le charbon, ne s'appliquent pas à l'aluminium; son extraction suppose des connaissances chimiques bien plus approfondies que celles qui guidaient autrefois les métallurgistes, et que nous ne possédons que depuis peu d'années. Il suffit de remarquer, pour s'en convaincre, que la découverte de l'aluminium est nécessairement liée comme conséquence à celle des métaux alcalins, seuls réducteurs capables d'opérer le déplacement de ce métal de quelques-unes de ses combinaisons.

1021. **Historique de la découverte de l'aluminium.** — Davy, Berzelius et Œrstedt essayèrent inutilement de réduire l'alumine par le courant de la pile; ce ne fut qu'en 1827 que ce métal fut isolé en même temps que le glucinium et le zirconium par M. Wöhler, au moyen d'un procédé applicable à plusieurs autres métaux. Œrstedt, utilisant une réaction indiquée par Gay-Lussac et Thenard, était parvenu à préparer

le chlorure d'aluminium en faisant passer un courant de chlore sur un mélange intime de charbon et d'alumine. C'est ce chlorure que M. Wöhler réduisit par le potassium. Ces recherches, reprises par lui en 1845, ne donnèrent toutefois de ce métal qu'une idée bien imparfaite. Comme on ne l'obtenait qu'en poussière ou en globules très-petits, plus ou moins mélangés de matières étrangères qui augmentaient singulièrement son altérabilité et modifiaient ses propriétés physiques, on fut conduit à le ranger dans la classe des métaux qui décomposent l'eau bouillante et à le considérer comme dénué de toute propriété susceptible d'application pratique.

En 1854, M. H. Sainte-Claire Deville parvint à l'obtenir à l'état de pureté et lui découvrit des propriétés inattendues qui le plaçaient parmi les métaux les plus utiles. L'année suivante, il put faire figurer à l'Exposition universelle de 1855 divers objets travaillés de ce métal et des lingots préparés par lui à Javel. A partir de cette époque, l'aluminium entra dans la voie industrielle; M. Deville, associé à MM. Debray, Morin et Rousseau, établit en 1856, dans l'usine de M. Rousseau, à la Glacière, les procédés qui, perfectionnés à Nanterre, sous la direction de M. Morin, sont employés aujourd'hui dans les usines où l'on fabrique ce métal.

Il convient d'ajouter qu'en 1855, le docteur Percy présenta à la Société royale de Londres un échantillon d'aluminium extrait d'un fluorure double d'aluminium et de sodium très-abondant au Groënland. Ce minéral, qui porte le nom de *cryolithe*, peut être employé à la préparation de l'aluminium, mais il donne un moins beau métal que le chlorure double, de plus la cryolithe pure est devenue assez rare; aussi l'aluminium se retire exclusivement aujourd'hui du chlorure double.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE L'ALUMINIUM.

1022. 1° **Préparation du chlorure double.** — Nous avons dit (857) comment on prépare le sodium; le chlorure double d'aluminium et de sodium se prépare actuellement en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange de charbon, d'alumine et de chlorure de sodium contenu dans une cornue où le gaz arrive par la partie inférieure. Il se produit un chlorure double ($NaCl + Al^2Cl^3$), volatil au rouge, qui se condense dans des vases en terre placés latéralement au fourneau, sous forme de liquide huileux, qui se prend en masse compacte par le refroidissement. Ce chlorure est bien moins facilement alté-

rable à l'air humide que le chlorure simple d'aluminium, il est donc plus facile à conserver et à manier. Pour obtenir le mélange d'alumine, de sel marin et de charbon nécessaire à la production du chlorure, on suit le procédé suivant.

On trouve, dans certaines localités du midi de la France, une argile particulière, connue sous le nom de *bauxite*, composée à peu près exclusivement d'alumine et de sesquioxyde de fer. Cette argile, mélangée avec une proportion convenable de cristaux de soude, et chauffée vers le rouge, donne de l'aluminate de soude, $3NaO,2Al^2O^3$, soluble dans l'eau, et du sesquioxyde de fer insoluble. Des lavages permettent donc de séparer facilement ces deux matières.

En traitant la dissolution de cet aluminate par l'acide chlorhydrique en quantité suffisante, on obtient un précipité d'alumine et du sel marin, $3NaO,2Al^2O^3 + 3HCl = 2Al^2O^3 + 3NaCl$; comme ce dernier est en quantité plus forte que celle nécessaire pour la production du chlorure double, on décante le tiers de la liqueur, on enlève ainsi la quantité excédante, et il ne reste plus qu'à amener le mélange à siccité, après y avoir ajouté du charbon.

1023. 2° **Réduction du chlorure double.** — Cette opération s'effectue dans un four à réverbère, analogue à celui qui sert à la préparation de la soude. Il est seulement beaucoup plus petit et présente cette particularité, que la flamme employée au commencement à chauffer la sole et la voûte du four, comme dans les fours ordinaires, peut, pendant la réaction, être conduite dans la cheminée sans passer par le four, au moyen de deux conduits (carneaux) pratiqués dans l'autel[1]. Ces deux conduits sont ordinairement fermés par des plaques de tôle (registre); on les ouvre à un moment donné, et l'on ferme par un autre registre l'ouverture comprise entre l'autel et la voûte par laquelle passait d'abord la flamme. Enfin une ouverture, placée à l'extrémité du four, peut être close au moyen de briques qu'on enlève à volonté.

On chauffe d'abord le four au rouge blanc, et l'on intercepte la flamme; on projette alors sur la sole du four, par une ouverture pratiquée à la partie supérieure, un mélange composé de sodium, de chlorure double de sodium et d'aluminium, de sel marin desséché et de cryolithe. Ces deux derniers corps sont destinés à servir de fondant, c'est-à-dire à permettre au métal de mieux se rassembler.

Il se produit une vive réaction, et la matière entre en fusion; on réta-

[1] On donne le nom d'*autel* au mur épais qui sépare le foyer de la sole du four à réverbère.

blit alors la flamme dans le fourneau. L'aluminium se rassemble peu à peu sur la sole convenablement creusée. L'opération terminée, on enlève les briques qui ferment l'ouverture de l'extrémité du four opposée au foyer ; la scorie liquide, formée de cryolithe et de sel marin recouvrant le métal, s'écoule d'elle-même dans de grandes caisse en tôle. On fait ensuite écouler les parties moins fluides et le métal rassemblé presque en un seul culot. On extrait facilement l'aluminium de cette masse, en la concassant.

On refond ensuite le métal, pour le purifier et lui donner la forme de lingots.

1024. **Propriétés de l'aluminium.**— L'aluminium est un métal blanc, légèrement bleuâtre lorsqu'il est poli. Il est remarquable par sa faible densité, 2,56, qui est à peu près celle de la porcelaine. Il est très-malléable, car on peut le réduire, comme l'or et l'argent, en feuilles extrêmement minces, qu'on obtient par le battage ; il est ductile et tenace. Il conduit l'électricité bien mieux que le fer, il se refroidit avec une extrême lenteur, parce que sa capacité calorifique est très-grande, son équivalent très-petit, et son pouvoir émissif très-faible. Sa température de fusion est comprise entre celle du zinc et celle de l'argent; il n'est pas volatil.

Il est absolument inaltérable à l'air, même aux températures les plus élevées, l'eau et l'hydrogène sulfuré sont à peu près sans action sur lui à toutes les températures; on sait, au contraire, que l'acide sulfhydrique noircit rapidement l'argent.

A froid, l'acide sulfurique n'attaque pas l'aluminium ; l'acide azotique faible ou concentré ne l'attaque lentement qu'à chaud : il est, au contraire, facilement dissous par l'acide chlorhydrique concentré ou dilué et par toutes les dissolutions alcalines, même par l'ammoniaque. Au contraire, la soude et la potasse monohydratées, fondues au rouge, sont sans action sur l'aluminium ; il en est de même de l'azotate de potasse.

Le soufre ne l'attaque qu'avec difficulté, à une température élevée.

Ce métal ne s'amalgame pas avec le mercure, mais il s'unit à la plupart des métaux, et forme avec le cuivre des alliages importants, qui seront étudiés plus tard dans l'histoire de ce métal.

Alumine, Al^2O^3.

1025. **Préparation.** — On retire ordinairement l'alumine de l'alun, en précipitant une dissolution de ce sel par un excès de carbonate de

potasse. L'alumine ainsi préparée retient toujours une certaine quantité de carbonate et de sulfate de potasse ; pour l'obtenir dans un plus grand état de pureté, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite de nouveau par l'ammoniaque ; on obtient ainsi une masse volumineuse et gélatineuse, qui est de l'alumine hydratée ($Al^2O^3,3HO$). Pour obtenir l'alumine anhydre, on peut calciner son hydrate, mais il est plus simple de décomposer par la chaleur l'alun ammoniacal ($AzH^3,HO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$), qui donne de l'alumine pure du premier coup. Ajoutons que l'aluminate de soude qui provient de la bauxite, traité par un acide, l'acide carbonique par exemple, peut donner de l'alumine parfaitement exempte de fer.

1026. **Propriétés.** — L'alumine pure est blanche ; elle constitue une poudre légère, sans odeur ni saveur, qui happe à la langue ; elle n'est fusible qu'au chalumeau à hydrogène et oxygène, mais on ne peut l'étirer en fils, comme la silice, quand elle est fondue. Refroidie, elle constitue une masse cristalline tellement dure, qu'elle peut facilement rayer et couper le verre.

L'alumine calcinée est absolument insoluble dans l'eau et sans affinité pour elle ; mais elle condense l'humidité à un degré bien plus élevé que les autres terres, et il faut la chauffer au rouge pour l'en débarrasser. En la laissant ensuite refroidir dans un air très-humide, son poids peut augmenter de 15 pour 100. Cette propriété de retenir aussi énergiquement l'eau dans ses pores est la cause de l'influence salutaire que l'argile exerce sur les terres cultivées ; elle leur permet de mieux résister à la sécheresse de l'air et de conserver l'eau nécessaire à l'entretien de la végétation.

L'alumine hydratée obtenue en précipitant le chlorure d'alumine par l'ammoniaque est blanche à l'état humide ; elle devient translucide en se desséchant et quelquefois jaunâtre, si elle a été précipitée en présence de matières organiques ; dans ce cas, elle noircit dès qu'on la calcine, par suite de la décomposition de ces matières. Cette affinité de l'alumine pour les matières organiques est si considérable, qu'il suffit de la mettre au contact de matières colorantes pour qu'elle en absorbe peu à peu la couleur. On le démontre en chauffant une décoction de cochenille avec de l'alumine en gelée. L'alumine prend alors la couleur rouge de la cochenille.

Ces composés insolubles d'alumine et de matière colorante constituent les matières connues sous le nom de *laques*, utilisées dans la peinture et l'impression des papiers de tenture. C'est cette propriété qui fait em-

ployer, comme nous le verrons plus tard, les divers composés de l'alumine dans la teinture.

L'alumine calcinée est difficilement soluble dans les acides; son meilleur dissolvant est alors l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau; elle se dissout, au contraire, facilement dans les acides très-étendus, quand elle est hydratée l'alumine des aluminates et celle qui a été maintenue longtemps en ébullition avec l'eau ne sont pas solubles dans l'acide acétique. Péan de Saint-Gilles, a fait voir qu'après vingt-quatre heures d'ébullition l'alumine (Al^2O^3,3HO) est transformée en un hydrate $Al^2O^3.2HO$, insoluble comme l'alumine calcinée dans les acides et les alcalis hydratés. L'acide carbonique ne se combine pas avec l'alumine, c'est un caractère commun aux sesquioxydes de fer, de chrome, qui explique pourquoi on peut précipiter ces oxydes de leurs dissolutions par les carbonates alcalins. L'acide sulfhydrique ne forme pas non plus de sulfure avec l'alumine. Les alcalis dissolvent facilement l'alumine hydratée; il en est de même de la baryte et de la strontiane. L'alumine est donc le type de l'oxyde indifférent.

L'ammoniaque dissout une très-petite quantité d'alumine; il est préférable d'employer le carbonate ou le sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter cette base de ses sels.

1027. **Alumine soluble.** — On obtient l'alumine soluble par la dialyse du chlorure d'aluminium, tenant en dissolution un excès d'alumine (Graham), ou bien en chauffant dans l'eau bouillante (pendant 10 jours et 10 nuits) une solution étendue de biacétate d'alumine (1 d'alumine pour 200 d'eau) contenue dans un vase bouché. La solution a perdu la saveur astringente des sels d'alumine et pris celle de l'acide acétique.

[1] Supposons que l'on mette un mélange de chlorure de sodium et de caramel en dissolution dans un vase cylindrique dont le fond soit fermé par du papier parchemin, et que l'on fasse plonger le fond du vase dans un cristallisoir rempli d'eau pure, le sel marin traversera facilement la membrane, pour aller dans l'eau pure, tandis que le caramel restera presque en entier dans le vase cylindrique. On pourra donc effectuer ainsi d'une manière presque complète la séparation de ces deux corps. Tous les corps cristallisables (cristalloïdes) se comportent comme le sel marin, les corps incristallisables (colloïdes), comme le caramel. Leur séparation par l'intermédiaire d'une membrane est le phénomène que Graham a désigné sous le nom de *Dialyse*.

Les oxydes métalliques solubles appartiennent à la classe des colloïdes, les sels ordinaires à la classe des cristalloïdes.

La dialyse a reçu d'autres applications importantes que la préparation des oxydes ou des acides métalliques, nous en citerons ici, une relative à la recherche des poisons cristallins. Lorsqu'on met dans le dialyseur un liquide organique contenant de l'acide arsénieux, de l'émétique, de la strychnine, de la digitaline, on retrouve la plus grande partie de ces corps dans l'eau pure, séparée de la majeure partie des matières organiques qui masquent leurs réactions.

Si l'on fait bouillir cette dissolution, étendue de son volume d'eau, pendant une heure et demie, en remplaçant l'eau qui s'évapore, tout l'acide acétique est chassé et l'on obtient une liqueur à peu près transparente, sans saveur, et qui prend une consistance gommeuse lorsqu'on la concentre (Walter Crum).

L'alumine obtenue par la dialyse a une réaction légèrement alcaline, elle constitue un mordant ; l'alumine de l'acétate ne possède pas ces caractères, aussi Graham, appelle-t-il la première *alumine soluble* et la seconde *métalumine*. Sous ces deux modifications, l'alumine soluble est coagulée par une petite quantité d'alcali ou d'acide; elle se redissout dans un excès de ces corps. De très-petites quantités d'une matière saline suffisent pour déterminer la coagulation de l'alumine soluble. « Ainsi une dissolution contenant 2 à 3 p. 100 d'alumine est coagulée par quelques gouttes d'eau de puits, et ne peut être transvasée d'un verre dans un autre sans se prendre en gelée, à moins que les verres ne soient lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée (Graham). »

On comprend alors pourquoi l'alumine soluble ne se forme pas quand on précipite par une base une solution d'un sel d'alumine.

L'alumine n'est point le seul oxyde que l'on puisse obtenir sous la forme soluble, nous retrouverons cette propriété pour le sesquioxyde de fer, l'oxyde d'étain, les acides tungstique et molybdique, etc.

1028. **État naturel.** — L'alumine à l'état de pureté est assez rare dans la nature. Quand elle est cristallisée et incolore, elle constitue la pierre précieuse connue sous le nom de *corindon;* mais le plus souvent elle est colorée par quelques oxydes étrangers et porte le nom de *rubis*, quand elle est rouge de feu; de *topaze orientale*, quand elle est jaune; le *saphir oriental* est bleu, l'*améthyste orientale* a une teinte pourpre.

Dans tous les cas, elle cristallise dans le système rhomboédrique; sa densité est de 4 environ, et c'est, après le bore et le diamant, la substance la plus dure que nous connaissions.

L'*émeri* est de l'alumine cristallisée mélangée à de l'oxyde de fer; cette substance sert, à cause de sa dureté, à user et polir le fer, les cristaux naturels, le verre, les glaces, l'acier, etc.; le papier de verre est du papier imprégné de colle forte et saupoudré d'émeri.

L'alumine hydratée existe dans la nature à l'état d'hydrates (la *gibsite* $Al^2O^3,3HO$ et le *diaspore* Al^2O^3HO), qui possèdent la propriété d'éclater en une multitude de parcelles quand on les fait chauffer. Le *diaspore* se réduit même en poussière dans ces circonstances. C'est de là que lui est venu le nom qu'il porte.

Nous avons indiqué, à propos des oxydes, diverses méthodes qui ont permis de reproduire l'alumine et les aluminates naturels; nous ajouterons que de Sénarmont, en chauffant en vase clos une dissolution d'azotate d'alumine, a obtenu l'alumine anhydre cristallisée.

Aluminates.

1029. L'alumine forme des combinaisons naturelles avec les oxydes de magnésium, de zinc et de fer ou de manganèse. Toutes sont cristallisées en octaèdres réguliers. La plus importante est le *rubis spinelle*, MgO,Al^2O^3, pierre précieuse fort estimée.

Les principales combinaisons qu'elle forme avec les alcalis sont l'*aluminate de potasse* $KO,Al^2O^3,3HO$, que M. Fremy a obtenu en cristaux durs et brillants en évaporant sous le récipient de la machine pneumatique une dissolution d'alumine dans la potasse, l'*aluminate de soude* $3NaO.Al^2O^3$ (1022) qui est très-soluble dans l'eau mais incristallisable; l'*aluminate de baryte* ($BaO,Al^2O^3 + 4HO$) obtenu en chauffant l'alumine avec la baryte, reprenant par l'eau, et ajoutant de l'alcool pour précipiter l'aluminate qui se dépose en cristaux hydratés très-altérables à l'air (H. Deville). Ebelmen avait obtenu l'aluminate de baryte anhydre par la méthode qui lui a permis de reproduire les aluminates naturels, et ceux de chaux, de cobalt et de cérium.

Chlorure d'aluminium, Al^2Cl^3.

1030. **Préparation.** — On mélange intimement 100 parties d'alumine obtenue en calcinant l'alun ammoniacal et 40 parties de charbon, et l'on y ajoute assez d'huile pour en faire une pâte consistante. Cette pâte, calcinée au rouge vif dans un creuset fermé, pour décomposer l'huile, donne une masse cohérente que l'on brise en petits fragments. On les introduit par le col dans une cornue tubulée, munie d'un tube de porcelaine qui descend jusqu'au fond de la panse de la cornue. C'est par ce tube que l'on fait arriver dans la cornue portée au rouge un courant de chlore desséché; pour recueillir le chlorure d'aluminium, on adapte au col de la cornue un entonnoir en porcelaine à l'ouverture duquel est lutée une cloche à douille. C'est dans cet entonnoir et dans la cloche que se dépose le chlorure sous forme de croûtes cristallines, qu'on brise avec facilité quand l'opération est terminée.

1031. **Propriétés.** — On obtient ainsi une masse cristalline incolore et transparente, formée de prismes hexagonaux qui paraissent réguliers; ce corps est très-fusible et très-volatil, déliquescent; il dégage beaucoup

de chaleur en se dissolvant dans l'eau. On ne peut évaporer à siccité sa dissolution, il se décompose alors en acide chlorhydrique et alumine; mais si l'on refroidit sa dissolution concentrée on obtient des prismes hexagonaux réguliers de chlorure hydraté ($Al^2Cl^3 + 12HO$). La densité de vapeur est 9,35. Il a perdu presque toute son importance depuis qu'on prépare l'aluminium au moyen du chlorure double d'aluminium et de sodium.

1032. **Chlorures doubles d'aluminium.**— Le chlorure double d'aluminium se combine aux chlorures alcalins et forme avec eux de véritables spinelles chlorés,

$$MCl + Al^2Cl^3.$$

Ces corps sont fusibles vers 200°, ils se volatilisent au rouge. Ils sont bien moins altérables que le chlorure simple; c'est pour cela qu'ils servent dans la préparation de l'aluminium.

Lorsqu'on dissout ces sels dans l'eau, ils se dédoublent en chlorure alcalin et en chlorure d'aluminium.

Bromure et iodure d'aluminium.

1033. On les prépare en faisant passer du brome ou de l'iode en vapeur sur de l'aluminium chauffé dans un tube de verre au rouge naissant. On purifie le produit en faisant passer sa vapeur sur de l'aluminium.

Le bromure est incolore et cristallisé. Il fond à 93°, éprouve très-nettement le phénomène de la surfusion et se volatilise à 260°. Sa densité à l'état solide est de 2,54; à l'état de vapeurs, 18,62.

L'iodure ressemble beaucoup au précédent, il fond à 150°, bout à 350°; au-dessus de cette température, sa vapeur mélangée à l'air, détone en produisant de l'aluminium et de l'iode. On doit donc le distiller dans un gaz inerte. Sa densité à l'état solide est 2,63; à l'état de vapeurs, 27.

Fluorures d'aluminium.

1034. **Fluorure d'aluminium**, Al^2Fl^3.— On prépare ce corps en traitant l'alumine calcinée par un excès d'acide fluorhydrique; on dessèche le produit et on le distille dans un tube en charbon de cornue, dans un courant d'hydrogène. On obtient ainsi une substance cristallisée en cubes et en trémies volumineuses, insolubles dans l'eau et inattaquable même par l'acide sulfurique concentré et bouillant. On ne peut l'atta-

quer que par le carbonate de soude fondu. Nous avons dit comment cette substance et d'autres fluorures (597) avaient été utilisés pour la préparation des oxydes naturels et de quelques silicates.

1035. **Combinaisons du fluorure d'aluminium.** — L'alumine, traitée par un excès d'acide fluorhydrique, donne un liquide acide qui, traité par l'alcool concentré, donne un liquide huileux qui se concrète en cristallisant. Ces cristaux sont formés par un acide hydrofluoalumique,

$$3Al^2Fl^3,2HFl + 10HO.$$

En évaporant le liquide acide on obtient encore un autre composé,

$$2Al^2Fl^3 + HFl + 10HO$$

et finalement, la liqueur perdant de l'acide fluorhydrique, devient neutre et laisse déposer un sel soluble qui est le fluorure neutre hydraté

$$Al^2Fl^3 + 7HO.$$

Ces composés acides sont probablement des produits de décomposition d'un hydracide[1]

$$Al^2Fl^3.3HFl$$

dont le sel de soude

$$Al^2Fl^3 + 3NaFl$$

est la *cryolithe* naturelle. On la reproduit d'ailleurs en précipitant par un sel de soude le mélange de fluorure d'aluminium neutre soluble avec une quantité d'acide fluorhydrique égale à celle qui a servi à le préparer.

La croylithe est une substance insoluble dont on ne connaît qu'un gisement important. Il est situé au Groendland, dans le fiord d'Arksak. Cette substance a été employée en Prusse, depuis 1855, à la fabrication de savons alumineux, parce qu'elle a la propriété de se décomposer facilement quand on la fait bouillir avec un lait de chaux après l'avoir finement pulvérisée. Il se forme alors du fluorure de calcium insoluble et de l'aluminate de soude soluble avec excès de soude. Cette lessive donnait des savons retenant une quantité énorme d'eau, à cause de l'alumine

[1] Il est remarquable que le fluorure d'aluminium, anhydre, soit si insoluble et si inattaquable par les acides tandis que son hydrate est soluble dans l'eau et partant facilement attaquable par l'acide sulfurique. On s'explique facilement cette grande différence de propriétés si l'on admet, avec M. H. Sainte-Claire Deville, que le fluorure hydraté est le sel neutre d'alumine de l'acide $Al^2Fl^3,3HFl$ avec 14 équivalents d'eau d'hydratation.

$$Al^2Fl^3,Al^2Fl^3 + 14HO.$$

qu'ils contenaient. On l'emploie aussi comme fondant dans la préparation de l'aluminium ; celle que l'on a aujourd'hui est tellement mélangée de phosphures et de sulfures, que l'on est forcé d'avoir recours à la cryolithe artificielle.

Sels d'alumine.

Les chlorate, bromate et iodate d'alumine sont des sels déliquescents peu étudiés.

Sulfate d'alumine.

1036. **Propriétés.**— Le sulfate d'alumine, $Al^2O^3,3SO^3$, a une réaction acide très-marquée ; on le considère néanmoins comme un sel neutre (665). On l'obtient difficilement cristallisé en lamelles minces et nacrées. L'eau en dissout à froid la moitié de son poids, à chaud une quantité quelconque, à peine soluble d'alcool. A la température ordinaire, il cristallise avec 18 équivalents d'eau et avec 27 lorsqu'on le fait cristalliser à une basse température. Quand on le chauffe, il fond dans son eau de cristallisation, et laisse une masse poreuse de sulfate d'alumine anhydre, difficile à redissoudre. A une température élevée il laisse un résidu d'alumine pure.

Le sulfate d'alumine en dissolution est décomposé par le carbonate de chaux et par le zinc. Avec le carbonate de chaux, il se forme du sulfate de chaux, un sous-sulfate insoluble, probablement identique avec celui que donne l'alun dans les mêmes circonstances (1041), et il se dégage de l'acide carbonique. Avec le zinc, il se forme à chaud, un sulfate basique $5Al^2O^3, 3SO^3 + 20HO$ et à froid un sulfate $4Al^2O^3,3SO^3 + 36HO$. Le premier ne diffère que par son eau d'hydratation d'un sous-sel naturel d'alumine trouvé à Hall et analysé par Marchand, $5Al^2O^3,3SO^3 + 36HO$. (H. Debray.) En précipitant par l'ammoniaque caustique du sulfate d'alumine, on peut obtenir une poudre blanche d'un sous-sel (Al^2O^3,SO^3+9HO) qui a la composition d'un autre sulfate naturel trouvé à Hall et à New-Haven.

1037. **Préparation.** — On emploie dans le commerce de grandes quantités de sulfate d'alumine pour le collage de la pâte de papier ; on l'obtient en attaquant l'argile aussi exempte de fer que possible par l'acide sulfurique. On se sert du kaolin blanc ; cette matière, réduite en poudre et tamisée, est calcinée sur la sole d'un four à réverbère, pour peroxyder le fer qu'elle peut contenir, ce qui le rend insoluble, tandis que l'argile devient plus perméable et plus facilement attaquable par l'acide.

On l'introduit dans des chaudières en tôle plombée ou dans de grands bassins de pierre, avec de l'acide à 50 ou 52° de Baumé où l'on maintient le mélange à 100° pendant plusieurs jours, en agitant de temps en temps. On fait ensuite couler le liquide dans le bassin en plomb, où le liquide se sépare de la silice et de l'argile non attaquée ; on l'évapore ensuite. Comme les argiles contiennent toujours de la potasse (de 3 à 5 p. 100), il se dépose d'abord de l'alun, absolument insoluble dans le sulfate d'alumine concentré, puis on achève l'évaporation jusqu'à ce que le liquide se prenne en masse ayant la consistance du suif par refroidissement. On la divise alors en blocs rectangulaires pour la livrer au commerce.

On emploie en Angleterre, pour le collage du papier commun, de grandes quantités de sulfate d'alumine mélangé avec toute la silice de l'argile qui a servi à le produire ; on obtient ce produit comme le précédent; seulement on évapore le résultat de l'attaque de l'argile par l'acide sulfurique sans décanter pour en séparer la silice, qui ne présente aucun inconvénient pour cette application spéciale.

Le sulfate d'alumine provenant des argiles retient toujours assez de fer pour qu'il soit difficile de le substituer à l'alun dans les opérations de teinture où l'alumine sert de mordant. On peut bien purifier ce sulfate en le traitant par un peu de cyanoferrure de potassium (cyanure jaune), qui donne du bleu de Prusse avec le fer et un peu d'alun. Mais il est préférable de se servir de sulfate d'alumine absolument exempt de fer, obtenu en traitant l'alumine de l'aluminate de soude par l'acide sulfurique.

ALUNS.

1058. Les aluns du commerce sont des sulfates doubles d'alumine et de potasse ou d'ammoniaque, dont les compositions sont exprimées par les formules

$$KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO,$$
$$AzH^3,HO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

Le premier, plus anciennement connu, est l'*alun de potasse*, le second l'*alun ammoniacal*. Mais les chimistes désignent sous ce nom d'alun des sels résultant de la combinaison de 1 équivalent de l'un des sulfates des protoxydes de potassium, de sodium, d'ammoniaque, de rubidium ou de césium avec 1 équivalent de l'un des sulfates de sesquioxyde d'a-

luminium, de chrome, de fer ou de manganèse, et 24 équivalents d'eau. Tous ces composés ont la forme de l'alun ordinaire ; ils appartiennent au système cubique, et peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions, sans que la forme du composé en soit altérée. On peut même y remplacer l'acide sulfurique par les acides sélénique ou tellurique, qui sont isomorphes de l'acide sulfurique. La série de ces composés offre donc un exemple très-remarquable d'isomorphisme.

Sulfate double d'alumine et de potasse.

1039. **Préparation.** — On prépare industriellement ce produit par l'un des trois procédés suivants :

1° On trouve dans la campagne de Rome, à la Tolfa et à Piombino, et dans la Hongrie, un minéral connu sous le nom d'*alunite*, qui contient jusqu'à 57 p. 100 d'alun ordinaire, rendu insoluble par sa combinaison avec un excès d'alumine hydratée. Il suffit de calciner modérément l'*alunite* pour détruire cette combinaison; on n'a plus alors qu'à lessiver la matière après l'avoir maintenue humide pendant quelque temps, pour obtenir une dissolution d'alun pur qu'on fait cristalliser. C'est ainsi que l'on prépare l'*alun de Rome*.

2° On grille des schistes alumineux, toujours mélangés de sulfure de fer (pyrites); le soufre, en passant à l'état d'acide sulfurique, transforme, en partie du moins, l'argile contenue dans ces schistes en sulfate d'alumine; on dissout ce sel, en même temps que le sulfate de fer produit par le grillage ; on évapore, et par cristallisation on sépare la majeure partie du sulfate de fer, bien moins soluble que le sulfate d'alumine. On ajoute aux eaux mères du sulfate de potasse (ou d'ammoniaque) ; l'alun, peu soluble à froid, se dépose. On le purifie par une nouvelle cristallisation, mais il contient toujours un peu de fer (aluns de Picardie, de Liége).

En Suède, les schistes qu'on emploie pour cet usage renferment assez de feldspath pour que ce corps puisse fournir à l'acide sulfurique la potasse nécessaire à la production de l'alun.

3° On fabrique de grandes quantités d'alun au moyen du sulfate d'alumine, obtenu par la réaction de l'acide sulfurique sur l'argile blanche, que l'on précipite par du sulfate de potasse ou d'ammoniaque, ou même du chlorure de potassium, dissous dans la plus petite quantité d'eau possible. On purifie l'alun précipité par une seconde cristallisation.

1040. **Propriétés.** — L'alun de potasse cristallise en octaèdres réguliers, qu'on peut obtenir très-volumineux. Ces cristaux s'effleurissent

faiblement à l'air et seulement à la surface. Leur saveur est douceâtre et astringente. Ils sont notablement plus solubles à chaud qu'à froid. D'après M. Poggiale, à

0°,	100 parties d'eau dissolvent	3,29	parties d'alun.
10°,	—	9,52	—
20°,	—	22,01	—
50°,	—	30,92	—
70°,	—	90,67	—
100°,	—	357,48	—

L'alun fond quand on le chauffe vers 92°, et perd successivement 24 équivalents d'eau, ou 45,5 p. 100 de son poids, quand on le chauffe vers le rouge. Pendant sa dessiccation, l'alun se boursoufle et forme un champignon qui s'élève notablement au-dessus de l'ouverture du creuset (*fig.* 159). On obtient ainsi l'*alun calciné*, employé comme caustique pour ronger les chairs. Cet alun se dissout complétement dans l'eau, mais avec une très-grande lenteur, comme beaucoup d'autres sels calcinés. Enfin il se décompose au rouge en acide sulfureux et oxygène qui se dégagent; il reste dans le creuset un mélange d'alumine et de sulfate de potasse.

La dissolution d'alun rougit faiblement la teinture de tournesol.

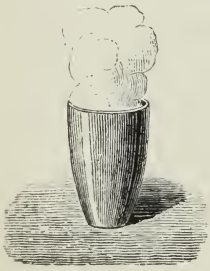


Fig. 159.

On a pendant longtemps préféré l'*alun de Rome* à tout autre, parce qu'il ne contient point d'oxyde de fer en combinaison. Les autres aluns contiennent de 5 à 7 millièmes de leur poids d'oxyde de fer combiné, qui exerce une influence fâcheuse dans beaucoup d'opérations de teinture. On reconnaissait l'alun de Rome à sa couleur de chair, due à une petite quantité de sesquioxyde de fer insoluble, interposé entre les lamelles qui constituent les cristaux; mais comme on communique cette couleur à l'alun ordinaire en roulant ses cristaux dans une poussière composée de brique pilée et d'alun pulvérisé, il faut nécessairement avoir recours à d'autres caractères. L'alun de Rome affecte la forme de cubo-octaèdres ou même de cubes parfaits, l'alun ordinaire est toujours octaédrique; la dissolution d'alun cubique chauffée à 50° laisse déposer une faible quantité de sous-sulfate d'alumine. Si, après avoir séparé ce dépôt on fait cristalliser, on n'obtient plus que des cristaux octaédriques, tandis que si on laisse la dissolution au contact du dépôt, il se dissout en totalité, et les cristaux cubiques se reproduisent. Aussi peut-

on transformer l'alun ordinaire en alun cubique, en ajoutant à une dissolution d'alun chauffée à 30° ou 40° deux à trois centièmes de carbonate de soude sec qui précipite d'abord le fer, et un peu de sous-sulfate d'alumine. L'alun ainsi préparé est d'ailleurs exempt de fer, comme l'*alun de Rome;* on constate l'absence du fer au moyen du cyanure jaune, qui donne alors un précipité blanc, tandis qu'il produit un précipité bleu dans les dissolutions contenant une trace de fer. On voit que l'alun de Rome doit ses propriétés spéciales au petit excès d'alumine qu'il contient.

1041. **Usages.**— L'alun est surtout employé dans l'art de la teinture, dans la fabrication des cuirs, dans la médecine. On en tire aussi un parti avantageux pour clarifier les eaux bourbeuses. Ainsi, avec 2 décigrammes d'alun par litre, on pourrait précipiter rapidement toutes les matières terreuses en suspension dans l'eau de Seine la plus trouble. Cela tient à ce que le bicarbonate de chaux contenu dans l'eau précipite une quantité correspondante de sous-sulfate d'alumine $4Al^2O^3,3SO^3+36HO$, qui entraîne avec lui, en se déposant, toutes les matières qui troublent l'eau.

Sulfate double d'alumine et de soude.

1042. L'*alun de soude* a la même forme cristalline que l'alun ordinaire, mais ses cristaux s'effleurissent à l'air et tombent en poussière. L'eau à 16° en dissout un peu plus de son poids. Cette grande solubilité, qui le rend difficile à séparer du fer, ne permet pas de l'employer dans l'industrie.

Sulfate double d'alumine et d'ammoniaque.

1043. L'*alun ammoniacal* ressemble tellement à l'alun de potasse qu'il est difficile de l'en distinguer au simple aspect. Sa solubilité est la même, et il peut remplacer l'alun de potasse dans la plupart des circonstances. Il a l'avantage de coûter un peu moins cher.

La calcination de l'alun ammoniacal donne de l'alumine pure.

Aluns basiques.

1044. Lorsqu'on fait bouillir du zinc avec une dissolution d'alun, dans une capsule de platine (ce qui facilite l'action), il se précipite une matière cristalline qui est identique à la *lævigite*

$$(KO,SO^3)+3(Al^2O^3,SO^3)+9HO \text{ (H. Debray).}$$

Le précipité qui se forme quand on fait bouillir une dissolution d'alun avec de l'alumine en gelée a la même composition.

La *lævigite* accompagne ordinairement l'*alunite*

$$KO,SO^3+3(Al^2O^3,SO^3)+6HO$$

dont elle ne diffère que par l'eau d'hydratation. L'*alunite* paraît donc s'être formée, dans la nature, à une température plus élevée, et on peut la reproduire en chauffant du sulfate de potasse avec du sous-sulfate d'alumine, ou même une dissolution très-étendue d'alun à 200° (A. Mitscherlich).

L'alun ammoniacal, l'alun de soude et celui de fer donnent dans les mêmes circonstances des *alunites* correspondantes. En ajoutant de l'ammoniaque à une dissolution d'alun ammoniacal jusqu'à ce que le précipité persiste, on obtient un précipité

$$AzH^4O.SO^3+3(Al^2O^3,SO^3)+9HO.$$

qui correspond à la *lævigite*.

Sulfite d'alumine.

1045. L'alumine précipitée de ses sels par l'ammoniaque se dissout facilement dans l'acide sulfureux, ce que ne fait pas l'alumine des aluminates.

Le sulfite d'alumine est extrêmement soluble; sa solution dégage de l'acide sulfureux quand on la chauffe. On a utilisé ce sel dans la fabrication du sucre pour la défécation du jus de betteraves; ce sel agit alors par son acide sulfureux qui préserve le jus de la fermentation et par son alumine qui précipite les matières albuminoïdes.

Azotate d'alumine.

1046. On l'obtient en dissolvant l'alumine hydratée dans l'acide azotique concentré. On évapore la liqueur maintenue acide; par refroidissement, elle laisse déposer des cristaux si déliquescents qu'il est difficile d'en déterminer la forme. Ils contiennent 15 équivalents d'eau comme le composé correspondant du sesquioxyde de fer, et cristallise probablement comme lui en prismes rhomboïdaux droits.

Il se décompose vers 150° en alumine et acide azotique hydraté; cette propriété permet de séparer facilement l'alumine de la chaux ou de la

magnésie dont les azotates se décomposent plus difficilement. (Henri Sainte-Claire Deville.)

Phosphates d'alumine.

1047. On obtient le phosphate d'alumine (PhO^5,Al^2O^3)+ 9HO en précipitant une dissolution d'alumine par le phosphate de soude ordinaire. Ce précipité est soluble dans la potasse et dans les acides, excepté l'acide acétique. Cette propriété que le phosphate d'alumine partage avec le phosphate de fer et d'urane permet de le séparer assez approximativement des phosphates de chaux et de magnésie. Pour cela on dissout ces phosphates dans l'acide azotique et on précipite le phosphate d'alumine par l'acétate d'ammoniaque. On reconnaîtra facilement par cette réaction si un phosphate naturel contient du fer ou de l'alumine.

On trouve dans la nature un phosphate basique d'alumine combiné à du fluorure d'aluminium ($4(Al^2O^3)\,3PhO^5) + Al^2Fl^3 + 36HO$, c'est la *wawellite*.

L'*amblygonite* est un phosphate double d'alumine et de lithine contenant des fluorures d'aluminium et de sodium dont la composition est encore incertaine.

La *turquoise* est un phosphate d'alumine et de cuivre hydraté.

L'analyse du phosphate d'alumine n'est pas sans difficulté. La meilleure manière d'opérer la séparation de ses éléments consiste à dissoudre le phosphate dans l'acide azotique; on ajoute à la dissolution du citrate ammoniaco-magnésien qui précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien sans entraîner sensiblement d'alumine. Les mêmes réactions s'appliquent au phosphate de fer; elles peuvent donc servir pour le dosage de l'acide phosphorique des phosphates naturels qui contiennent à la fois ces deux bases (979).

1048. Les sels d'alumine précipités par les carbonates alcalins ne donnent pas de carbonate d'alumine; ils donnent un précipité d'alumine retenant plus ou moins de carbonate alcalin. Avec le carbonate d'ammoniaque l'alumine est pure.

CARACTÈRES DES SELS D'ALUMINE.

1049. On reconnaîtra ces sels au moyen des réactions suivantes :

Potasse. — Précipité blanc gélatineux d'alumine hydratée, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc, très-peu soluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc d'hydrate d'alumine insoluble dans un excès de réactif. Dégagement d'acide carbonique.

Sulfate de potasse et d'ammoniaque. — Précipité cristallin d'alun dans des dissolutions concentrées d'alumine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc d'alumine, noir si l'alumine contient des traces de fer.

CHAPITRE IX

MÉTAUX TERREUX RARES

GLUCINIUM Gl = 6,95.

L'oxyde de ce métal a été découvert en 1797, par Vauquelin, dans l'émeraude de Limoges, qui est un silicate d'alumine et de glucine. Il existe au contraire d'autres silicates naturels de glucine; les principaux sont l'euclase, la phénacite, l'helvine; on connaît aussi un aluminate de glucine (GlO,Al^2O^3), le cymophane. Toutes ces substances, à l'exception de la première, sont assez rares.

Berzélius rapprochait la glucine de l'alumine, surtout à cause de l'association naturelle de ces deux corps; mais il n'y a point d'isomorphisme entre ces deux corps, et les quantités de glucine et d'alumine contenues dans ces divers minéraux sont constantes, quelle que soit leur provenance; de plus, on ne connaît pas d'alun de glucine, ni de chlorure ou de fluorure doubles, analogues à ceux de l'aluminium (spinelles chlorés, cryolithe, (1032 et 1035). Il existe au contraire des carbonates doubles de glucine bien cristallisés, ce qu'on ne trouve pas pour les sesquioxydes. On admet généralement aujourd'hui que la glucine est un protoxyde sans toutefois pouvoir le rapprocher nettement d'aucun oxyde de cette forme.

1050. **Préparation du glucinium.** — Obtenu pour la première fois par Wöhler en réduisant le chlorure par le potassium dans un creuset de porcelaine sous forme de poudre grise très-altérable. M. Debray l'a obtenu depuis en globules malléables en faisant passer des vapeurs de chlorure entraînées par un courant d'hydrogène bien sec sur du sodium contenu dans une nacelle doublée d'aluminate de chaux. La réaction qui est très-vive s'effectue dans un tube de verre; elle est terminée

quand il se condense du chlorure de glucinium au delà de la nacelle contenant le sodium. On laisse refroidir le tube, on détache le contenu de la nacelle, on le chauffe fortement dans un creuset doublé d'aluminate de chaux pour rassembler le métal en gros globules. On emploie avec beaucoup d'avantage le fluorure double de glucinium et de potassium comme fondant[1].

Il est nécessaire d'opérer la réduction du métal et sa fusion dans de l'aluminate de chaux, parce que la porcelaine est corrodée fortement par le glucinium qu'on n'obtient alors que fortement silicé et très-cassant.

1051. **Propriétés.**— Ses propriétés physiques et chimiques sont celles de l'aluminium métallique. Il est plus léger que ce métal (D = 2,1), il a la même couleur que lui.

Glucine GlO.

1052. **Préparation.**— On fond dans un creuset de terre, chauffé dans un bon fourneau à vent, de l'émeraude pulvérisée avec la moitié de son poids de chaux vive. On obtient ainsi un verre que l'on réduit en poudre fine et que l'on attaque facilement par l'acide azotique assez concentré. La masse se transforme en une gelée homogène que l'on dessèche et que l'on calcine légèrement ensuite de manière à décomposer un peu d'azotate de chaux. On reprend par l'eau additionnée d'azotate d'ammoniaque, qui dissout l'azotate de chaux et la chaux avec dégagement d'ammoniaque; on est certain alors que la glucine, l'alumine, un peu de sesquioxyde de fer et la silice restent entièrement à l'état insoluble. On lave ce mélange d'oxydes et on le reprend par de l'acide azotique un peu fort qui dissout les oxydes et laisse la silice insoluble. On verse cette solution dans une solution de carbonate d'ammoniaque additionnée d'ammoniaque, il se forme un précipité abondant qu'on laisse en digestion durant plusieurs jours avec le carbonate d'ammoniaque dans lequel la glucine se dissout peu à peu. On filtre et l'on fait bouillir la liqueur qui perd son carbonate d'ammoniaque volatil et laisse déposer la glucine sous forme de poudre blanche facile à laver, de carbonate de glucine qu'une faible calcination ramène à l'état d'oxyde.

Il est bon d'ajouter à la solution de carbonate de glucine un peu de sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter le fer qui se dissout en petite quantité dans le carbonate d'ammoniaque. On fait bouillir ensuite la liqueur filtrée. (H. Debray.)

[1] Les nombreuses lames de glucinium exposées en 1867, à l'Exposition universelle de Paris, par M. Menier, avaient été obtenues avec l'addition de ce fondant.

1053. **Propriétés.** — Le carbonate de glucine calciné laisse une poudre blanche légère, insoluble dans l'eau, infusible au chalumeau oxyhydrique, mais se volatilisant alors à la manière de la magnésie et de l'oxyde de zinc. Peu soluble dans les acides, elle ne se dissout ni dans la potasse, ni dans le carbonate de potasse en fusion.

La glucine hydratée, qui s'obtient en précipitant un sel de glucine par l'ammoniaque, ressemble beaucoup à l'alumine, mais elle s'en distingue parce qu'elle absorbe l'acide carbonique de l'air quand on l'y dessèche et parce qu'elle est soluble dans les carbonates alcalins. La potasse dissout l'hydrate de glucine, mais la solution étendue laisse déposer par l'ébullition, une poudre dense de glucine facile à laver. Nous avons vu (597) comment on obtenait la glucine cristallisée et sa combinaison avec l'alumine.

1054. **Chlorure de glucinium.** — On l'obtient comme le chlorure d'aluminium, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de glucine et de charbon. On peut même remplacer la glucine par l'émeraude finement pulvérisée. Il se forme du chlorure de silicium très-volatil et des chlorures d'aluminium et de glucinium. Le chlorure de glucinium bien moins volatil que le chlorure d'aluminium s'en sépare assez nettement, en se condensant dans les parties relativement chaudes du tube où l'on fait l'opération (H. Debray). Le chlorure de glucinium anhydre se dépose en cristaux blancs, déliquescents et fumants à l'air. Il est fusible et volatil au rouge sombre.

Sa solution évaporée sur de l'acide sulfurique donne un hydrate $GlCl + 4HO$ qui se décompose sous l'influence de la chaleur en glucine, acide chlorhydrique et eau.

Il existe des combinaisons du chlorure de glucinium avec le bichlorure d'étain et le sesquichlorure d'or. (Atterberg.)

1055. **Iodure et bromure de glucinium.** — M. Debray les a obtenus en aiguilles blanches, fusibles, volatiles, très-solubles dans l'eau en faisant passer un courant de brome ou d'iode sur le métal chauffé.

L'iodure chauffé à l'air se décompose en iode et glucine comme l'iodure d'aluminium.

1056. **Fluorure de glucinium.** — On l'obtient en dissolvant la glucine dans une solution d'acide fluorhydrique, on peut le dessécher sans décomposition ; fortement chauffé il reste soluble dans l'eau, ce qui n'a pas lieu pour le fluorure d'aluminium.

Lorsqu'on ajoute à la solution de ce fluorure une solution de fluorure de potassium, il se précipite des écailles cristallines de fluorure double

(GlFl + KFl) peu soluble à froid et plus soluble dans l'eau bouillante (Awdejew).

M. W. Gibbs a utilisé cette propriété pour l'extraction de la glucine. Il fond l'émeraude finement pulvérisée avec du fluorhydrate de fluorure de potassium ; la silice se dégage à l'état de fluorure de silicium, l'aluminium reste à l'état de fluorure double de potassium insoluble ; le fluorure de glucinium et de potassium soluble, cristallise par refroidissement ; on le purifie par de nouvelles cristallisations. L'ammoniaque précipite de la glucine hydratée de la dissolution de ce fluorure.

1057. **Sulfure de glucinium.** — M. Fremy n'a pu l'obtenir par sa méthode générale qui consiste à faire passer du sulfure de carbone en vapeurs sur un mélange de glucine et de charbon. Le glucinium reste inaltéré au rouge naissant dans la vapeur de soufre. Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite de la glucine hydratée des dissolutions de glucinium, comme pour l'aluminium.

1058. **Siliciure de glucinium.** — Le glucinium préparé dans la porcelaine, donne un composé dur et cassant, susceptible d'un beau poli. qui contient parfois jusqu'à 20 0/0 de silicium. Quand on l'attaque par l'acide chlorhydrique, il laisse un dépôt ayant l'apparence du graphite qui est sans doute un alliage de silicium et de glucinium, qui n'a pas été examiné.

Sels de glucinium.

1059. **Sulfate de glucinium.** — Le sulfate neutre de glucinium $GlO, SO^3 + 4HO$, cristallise en octaèdres droits, à base carrée. Il est soluble dans son propre poids d'eau à 14° et plus soluble dans l'eau chaude. Il existe des sulfates basiques solubles que l'on obtient en faisant bouillir la dissolution du sel neutre avec du carbonate de glucine ou avec du zinc. Les sels basiques d'alumine obtenus dans ces circonstances, sont insolubles. Aussi peut-on se servir du zinc pour séparer l'alumine de la glucine quand les deux bases sont à l'état de sulfates. L'oxyde de zinc est précipité ensuite par l'acide sulfhydrique en présence des acétates alcalins.

1060. **Sulfate double de glucinium et de potassium** $KO, SO^3 + GlO, SO^3 + 2HO$. — Ce sel se dépose en croûtes cristallines lorsqu'on fait évaporer la dissolution contenant le mélange des deux sels. On arrête la concentration quand la liqueur devient trouble.

1061. **Carbonate de glucine.**—Le précipité de carbonate de glucine que l'on obtient en faisant bouillir les solutions des carbonates alcalins, contenant de la glucine a pour composition $5GlO,CO^2 + 5HO$. Si l'on arrête l'ébullition au moment où le trouble apparaît et qu'on filtre la liqueur, on obtient une dissolution qui, additionnée d'alcool jusqu'à précipitation laisse déposer à la longue des cristaux limpides de carbonates doubles de glucine et de potassium ou d'ammonium.

$$(5CO^2,4GlO,HO) + 3(CO^2,AzH^4O) \quad \text{et} \quad 5CO^2,4GlO,HO + 3(KO,CO^2). \text{ (H. Debray.)}$$

D'après Klatzo, il existerait une combinaison analogue avec le carbonate de soude.

1062. **Phosphate de glucine.** — Le phosphate de glucine est insoluble; lorsqu'on le précipite dans des liqueurs contenant du sel ammoniaque au moyen du phosphate sodique, on obtient un précipité grenu contenant à la fois de la glucine, de la soude et de l'ammoniaque.

$$PhO^5,GlO,NaO,AzH^4O + Aq.$$

Les autres sels minéraux sont peu intéressants ou peu connus.

1063. **Caractères des sels de glucinium.**— Incolores, ceux qui sont solubles ont une saveur douce et astringente. On les reconnaît aux réactions suivantes :

Potasse et carbonates alcalins. — Précipité soluble dans un excès de réactif à froid.

Ammoniaque. — Précipité d'hydrate, soluble dans le carbonate d'ammoniaque. La présence de l'acide tartrique empêche la précipitation.

Acide phosphorique. — Précipité volumineux.

Acide oxalique et oxalates. — Pas de précipité.

Sulfate de potasse. — Pas de précipité d'alun.

L'*acide sulfhydrique* ne précipite pas les dissolutions de glucine, le *sulfhydrate d'ammoniaque* agit seulement par son ammoniaque.

ZIRCONIUM Zr = 44,75.

La zircone (oxyde de zirconium) a été découverte en 1789 par Klaproth, dans la zircone de Ceylan (silicate de zircone) qui est rangée parmi les pierres précieuses. C'est la même espèce minéralogique que l'*hyacinthe*, minéral transparent et rouge. On a depuis trouvé la zircone dans d'autres minéraux, mais elle est toujours assez rare.

1064. Le zirconium se rapproche beaucoup du silicium par ses propriétés physiques et chimiques. On peut l'obtenir à l'état amorphe ou à l'état cristallisé comme le silicium ; il est très-altérable sous le premier état, beaucoup moins sous le second.

Zirconium amorphe. On décompose dans un creuset de fer le fluozirconate de potassium par le potassium, et on reprend par l'eau chargée d'acide chlorhydrique[1]. On obtient ainsi une poudre assez semblable à la poudre de charbon, très-inflammable. Il se transforme alors en zircone avec un vif dégagement de lumière. Il est à peine attaqué par les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique ; l'acide fluorhydrique le dissout au contraire assez facilement avec dégagement d'hydrogène, mais son véritable dissolvant est le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique. Il est insoluble dans les dissolutions alcalines.

Zirconium cristallisé. M. Troost l'a obtenu en chauffant dans un creuset de charbon de cornue, une partie de fluorure double de zirconium et de potassium avec une partie 1/2 d'aluminium. Lorsque le creuset est refroidi, on trouve à la surface de l'alumine des lamelles cristallines serrées comme les feuillets d'un livre. On traite par l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau ; il reste des lamelles de zirconium, avec un alliage d'aluminium et de zirconium.

Le zirconium cristallisé a la couleur de l'antimoine, son éclat et sa fragilité ; sa densité (D = 4,15) est sensiblement celle de la zircone, comme la densité du silicium est à peu près celle de la silice. Il est moins fusible que le silicium et ne brûle qu'à la flamme du chalumeau

[1] L'acide chlorhydrique dissout la zircone non décomposée par le sodium.

oxhydrique. Le chlore et l'acide chlorhydrique l'attaquent à chaud. L'action des acides et des bases sur ce corps est à peu près la même que sur la variété amorphe.

1965. **Extraction de la zircone.** — 1° On calcine la zircone ou l'hyacinthe finement pulvérisée avec 3 fois son poids d'hydrate de potasse dans un creuset d'argent. On reprend la masse par l'acide chlorhydrique et on évapore pour séparer la silice. Le résidu traité par l'eau donne une dissolution de chlorures de zirconium et de fer. On précipite par l'ammoniaque les deux oxydes et on fait bouillir le mélange avec de l'acide oxalique qui dissout l'hydrate de sesquioxyde de fer. L'oxalate de zircone à peu près insoluble dans l'acide oxalique étendu, reste. On en retire la zircone par calcination[1].

2° Par l'action du chlore sur un mélange de zircone et de charbon on obtient du chlorure de silicium gazeux et du chlorure de zirconium beaucoup moins volatil qui se condense dans les parties froides du tube où s'opère la réaction. On le dissout dans l'eau et on le précipite par l'ammoniaque.

3° Le procédé le plus simple est celui de M. Marignac. On pulvérise la zircone, et après l'avoir tamisée et traitée par l'acide chlorhydrique pour enlever le fer provenant du mortier, on la mélange avec deux ou trois fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium. Ce mélange chauffé dans une grande capsule de platine subit d'abord la fusion aqueuse et se prend en une masse dure et sèche, que l'on concasse et que l'on chauffe au bon rouge dans un creuset de platine. La matière devient liquide et la zircone est complétement transformée en fluosilicate et en fluozirconate de potasse que l'on sépare facilement par l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acide fluorhydrique. Le fluozirconate, très-soluble dans l'eau bouillante, cristallise presque totalement par refroidissement. Une seconde cristallisation le donne très-pur.

Pour en retirer la zircone, on décompose ce sel par l'acide sulfurique ; le sulfate fortement calciné est lavé à l'eau bouillante qui enlève toute la potasse à l'état de sulfate de potasse, la zircone reste.

La zircone contenue dans les eaux-mères du fluozirconate ou retenue par le fluosilicate, se retire en chauffant le tout avec de l'acide sulfurique qui chasse le fluorure de silicium ; on précipite ensuite la zircone

[1] Quand on se sert de l'hyacinthe de Ceylan ou d'Expailly, et on fait rougir les cristaux avant de les pulvériser ; si l'on ne prend que ceux auxquels le feu a fait perdre leur couleur et qui sont devenus limpides, incolores et sans taches, on obtient une zircone exempte de fer.

par l'ammoniaque, et on la purifie s'il est nécessaire par l'acide oxalique comme il a été dit plus haut.

1066. **Propriétés.** — La zircone est blanche, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, elle devient très-dure par l'action de la chaleur et peut alors rayer le verre (sa densité est 4,3). Comme la magnésie et la chaux elle est infusible au chalumeau à hydrogène et oxygène, et y prend un éclat supérieur à celui qu'acquièrent ces deux corps dans ces circonstances.

L'hydrate de zircone est une matière blanche, volumineuse et demi-gélatineuse, facilement soluble dans les acides quand elle est récemment précipitée, mais qui ne se dissout que très-lentement lorsqu'elle a été lavée à l'eau bouillante ou séchée. Lorsqu'on la chauffe elle perd d'abord son eau, puis éprouve une véritable incandescence en passant à une autre état isomérique sous lequel elle est insoluble dans les acides, excepté l'acide sulfurique. Pour la redissoudre, il faut la réduire en poudre fine, et la mélanger avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. On chauffe le mélange progressivement au-dessous du rouge et de manière à chasser l'excès d'acide sans décomposer le sulfate de zircone qui est soluble dans l'eau bouillante.

La zircone hydratée est légèrement soluble dans le carbonate d'ammoniaque. La zircone a été obtenue en cristaux par la méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron (597).

1067. **Formule de la zircone.** — On a longtemps attribué à la zircone la formule Zr^2O^5, on admet aujourd'hui que la zircone est un bioxyde comme l'acide titanique. La densité de vapeur du chlorure de zirconium correspond en effet à 2 volumes comme celle du chlorure de titane si l'on admet la formule $ZrCl^2$ (Deville et Troost). L'isomorphisme des fluozirconates, des fluotitanates, des fluostannates et des fluosilicates établi par M. Marignac, conduit à la même conséquence.

La zircone se comporte d'ailleurs comme un acide faible. M. Hiortdahl a montré en effet que cette substance chauffée avec du carbonate de soude, en chassait facilement l'acide carbonique pour donner naissance au composé NaO,ZrO^2 ; à une température très-élevée, il se formerait même un zirconate $2NaO,ZrO^2$ que l'eau décompose et transforme en soude et en zirconate acide ($NaO,8ZrO^2 + 12HO$) qui reste en petites paillettes hexagonales. La zircone mélangée de silice donne également, quand on la chauffe avec des chlorures de calcium et de magnésium, des produits cristallisés qui ne contiennent pas de silice, et qui ne se forment néanmoins qu'en présence de cette matière. La composition de

ces corps qui n'ont pu être obtenus exempts, le premier d'un excès de zircone amorphe, le second de magnésie cristallisée, n'a pas été établie juqu'ici.

CARACTÈRES DES DISSOLUTIONS DE ZIRCONE

1068. Les dissolutions de zircone sont incolores, d'une saveur astringente, sans arrière-goût métallique.

Potasse et ammoniaque. — Précipité blanc volumineux, insoluble dans un excès de réactif. La précipitation n'a pas lieu en présence de l'acide tartrique.

Carbonates et bicarbonates alcalins. — Précipité blanc volumineux, un peu soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Une dissolution d'acide oxalique donne dans les dissolutions de zircone un précipité volumineux d'oxalate de zircone qui n'est pas soluble dans l'acide oxalique étendu, et qui se dissout dans un grand excès d'acide chlorhydrique.

Sulfate de potasse. — Une dissolution concentrée de sulfate de potasse produit au bout de peu de temps dans les dissolutions de zircone, un précipité blanc de sulfate basique de zircone contenant un peu de potasse. Le sulfate de potasse passe alors à l'état de bisulfate. Le *sulfate de soude* ne produit pas le même effet (Berzélius).

Le sulfate basique de zircone et de potasse est un peu soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, mais s'il est produit à chaud, il y devient insoluble.

Hydrogène sulfuré. — Ne précipite pas les sels de zircone.

La zircone se distingue donc de l'alumine et de la glucine par son insolubilité dans la potasse et par l'insolubilité assez grande de son oxalate dans les acides.

THORIUM.

Découvert par Berzelius (en 1828) dans l'analyse de la thorite. Ce minéral qui ressemble à l'obsidienne, contient 57 p. 100 de thorine, unie à de l'acide silicique, à de la chaux, de la magnésie, des oxydes de fer, de manganèse, d'urane, de plomb, d'étain, un peu d'alcali et d'eau. On en a trouvé depuis dans l'orangite qui ne diffère de la thorite que par la proportion d'eau et qui contient plus de 71 p. 100 de thorine, d'après M. Damour. On trouve encore de la thorine dans quelques minerais de cérium et d'yttria; mais elle est toujours fort rare.

Thorium 59,5.

Le thorium a été préparé par la méthode de Wöhler, en décomposant le chlorure de thorium par le potassium. Poudre métallique d'une couleur gris de plomb foncé, décomposant l'eau au rouge, faiblement attaquée par les acides ; les alcalis ne l'attaquent pas.

Thorine ThO?

1069. **Préparation.** — On fait digérer la thorite réduite en poudre fine avec de l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlore et la masse se trouve entièrement convertie en une gelée jaune que l'on dessèche au bain-marie. Le résidu salin est épuisé par l'eau, et la dissolution filtrée soumise à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique, qui précipite un peu de sulfure de plomb et d'étain. On filtre, et après avoir fait bouillir pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique on précipite la terre par l'ammoniaque caustique et on lave avec soin. Le précipité est un mélange de thorine et d'oxyde de fer, de manganèse et d'urane. On le dissout encore humide, dans l'acide sulfurique étendu, et on évapore la dissolution jusqu'à ce qu'il ne reste que peu de liquide. Pendant l'évaporation, il se dépose une masse abondante, blanche, molle et peu compacte, qui est du sulfate thorique neutre, doué de la propriété singulière d'être peu soluble dans l'eau chaude, et surtout dans l'eau

bouillante, tandis qu'à froid il se dissout en quantité assez considérable dans ce liquide : on décante l'eau-mère qui est acide et qui contient les autres bases, et on lave le sulfate sur un filtre avec de l'eau bouillante, puis on le sèche et on le calcine fortement. La terre reste parfaitement pure et blanche.

L'eau mère et les eaux de lavage renferment encore de la thorine, on les concentre, on sature la liqueur avec du carbonate de potasse, et on la mêle avec une dissolution concentrée et chaude de sulfate de potasse. Par refroidissement il cristallise un sulfate double de thorine et de potasse, insoluble dans une solution saturée de sulfate de potasse. Ce sel est lavé avec du sulfate de potasse, puis dissous dans l'eau pure, et précipité par l'ammoniaque. On calcine ensuite pour avoir la thorine. Celle qui provient de ce dernier traitement retient un peu d'oxyde de manganèse, on la purifie en dissolvant dans l'acide sulfurique la thorine hydratée (Berzelius).

1070. **Propriétés.**— La thorine pure est blanche, des traces de manganèse lui communiquent une teinte jaunâtre. C'est la plus pesante de toutes les terres (D = 9,402). La thorine hydratée absorbe l'acide carbonique de l'air, elle est insoluble dans les alcalis, soluble dans les carbonates alcalins et dans tous les acides. La thorine calcinée est insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique, elle ne se dissout que dans l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau ; encore faut-il chauffer longtemps pour obtenir une dissolution complète. On peut aussi la rendre soluble en l'attaquant au rouge par le bisulfate de potasse.

L'oxyde obtenu par la calcination de l'oxalate se comporte autrement vis-à-vis de ces acides. Si on le fait digérer avec un excès d'acide que l'on chasse ensuite au bain-marie, on obtient un résidu brunâtre, semi-transparent qui se dissout dans l'eau pure en donnant une solution blanche comme du lait par réflexion et transparente comme de l'opale. L'addition d'un peu d'acide chlorhydrique et azotique, ou de certains sels y détermine un précipité caillebоté, soluble dans l'eau pure. L'ammoniaque y donne un précipité volumineux, ressemblant à la thorine hydratée, mais qui est insoluble dans les acides étendus (Clève). Ces propriétés singulières de la thorine, qui se trouve dans un état comparable à celui de l'oxyde de fer modifié (1100) pourraient faire méconnaître cette base dans les recherches analytiques, si on n'en tenait pas suffisamment compte.

Chlorure de thorium.

1071. On le prépare comme le chlorure d'aluminium. Il est volatil et se dépose en cristaux blancs et brillants. Cette propriété est importante à connaître, car elle est à peu près la seule qu'on puisse employer pour séparer le thorium du cérium (1090).

Le chlorure de thorium est déliquescent, sa dissolution fortement acidulée par l'acide chlorhydrique peut cristalliser. Si on le chauffe il se décompose en acide chlorhydrique et thorine. Il se combine aux chlorures alcalins.

Sulfate de thorine.

1072. Le seul sel important de la thorine est le sulfate; on l'obtient en dissolvant la thorine dans l'acide sulfurique et en chassant l'excès d'acide de la dissolution, il reste une matière blanche qui se dissout dans l'eau plus ou moins lentement. En mettant, par exemple, le sel en contact avec un peu d'eau, la masse s'échauffe et la dissolution ne s'effectue plus qu'avec lenteur. L'évaporation spontanée de cette dissolution rendue acide avec un peu d'acide sulfurique, à une température inférieure à 15°, donne des cristaux rhomboédriques de sel à 4 équivalents 1/2 d'eau $ThO,SO^3 + 4\,1/2\,HO$ (d'après MM. Chydénius et Delafontaine).

1073. **Formule de la thorine.** — On admet assez généralement aujourd'hui que la thorine a une formule analogue à celle de la zircone. Dans aucun cas, cependant, elle ne joue le rôle d'acide faible; elle ne chasse pas, par exemple, l'acide carbonique des carbonates alcalins, mais cette formule s'accorde mieux avec la composition de plusieurs sels et en particulier du sulfate qui devient

$$Th'O^2,2SO^3 + 9HO$$

dans cette hypothèse; il en est de même du fluorure

$$KFl + 2ThFl + 4HO$$

que l'on peut écrire

$$KFl + Th'Fl^2 + 4HO$$

en doublant l'équivalent du thorium ($Th' = 119$).

1074. **Caractères distinctifs de la thorine.** — Son sulfate est précipité partiellement par l'ébullition et se redissout complétement avec

plus ou moins de lenteur dans l'eau froide [caractère partagé avec les métaux de la cérite]. Toutefois les liqueurs qui contiennent un excès d'acide sulfurique ne troublent pas quand on les porte à l'ébullition. La volatilité de son chlorure permet de la séparer des métaux du cérium. Insoluble dans la potasse caustique, ce qui la distingue de l'alumine et de la glucine, elle forme, avec le sulfate de potasse, un sel double insoluble (comme ceux du cérium) dans une dissolution concentrée de sulfate de potasse, ce qui permet de la séparer de l'yttria qui est soluble dans ces circonstances.

L'oxalate de thorine est moins soluble dans l'eau ou dans les acides, que celui de zircone. On sépare la thorine de cette base, en précipitant à l'ébullition, la solution peu acide des deux terres, par une petite quantité de sulfate de potasse. La zircone se précipite en totalité, la thorine reste en grande partie dissoute ; ce qui s'est précipité se redissout dans l'eau chaude.

MÉTAUX DE L'YTTRIA.

YTTRIUM. ERBIUM TERBIUM.

L'yttria, découverte en 1794, par Gadolin, dans un minéral noir (gadolinite) trouvé dans une mine de feldspath d'Ytterby (Suède), était un mélange d'au moins six corps inconnus jusqu'alors. Elle contenait en effet de la glucine, des oxydes de cérium, de lanthane et de didyme ; et après la séparation de ces oxydes, il restait encore une terre colorée en jaune (yttria) qui, d'après Mosander, est elle-même un mélange de trois terres. Les noms de ces trois terres dérivent du nom de la localité où la gadolinite a été découverte.

1075. **Préparation de l'yttria impure.** — On prépare le mélange des trois terres que nous venons de nommer, en faisant bouillir la gadolinite pulvérisée avec de l'eau régale jusqu'à ce que la partie non dissoute soit devenue incolore. La dissolution est évaporée à siccité au bain-marie ; on reprend par l'eau pour séparer la silice et on verse dans la solution, goutte à goutte, de l'oxalate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Il reste en dissolution de la glucine et de l'oxyde

de fer ; le précipité est formé d'oxalates d'yttria, des métaux du cérium souillés d'oxalate de manganèse et de chaux. On calcine ces oxalates et l'on dissout le mélange des terres dans l'acide chlorhydrique. On mélange la liqueur avec une dissolution concentrée de sulfate de potasse, à laquelle on ajoute des cristaux de sulfate de potasse de manière à bien la saturer de ce sel ; on précipite ainsi les métaux de la cérite dont les sulfates sont complétement insolubles dans le sulfate de potasse. On filtre et on précipite par l'ammoniaque, ou mieux par un oxalate alcalin qui donne un précipité plus facile à laver, contenant l'yttria avec de l'oxyde de manganèse et de chaux.

Pour purifier l'yttria on la transforme en azotate que l'on calcine légèrement, le manganèse passe à l'état de bioxyde de manganèse insoluble, l'eau dissout les nitrates d'yttria et de chaux ; en traitant la solution par de l'ammoniaque caustique bien exempte de carbonate, l'yttria se précipite seule, on la sèche et on la calcine.

On a ainsi une terre jaune plus lourde que la baryte ($D = 4,842$), assez soluble dans les acides étendus, qui absorbe même un peu l'acide carbonique de l'air. L'hydrate obtenu en précipitant par l'ammoniaque est gélatineux, difficile à laver ; il se carbonise facilement à l'air, il est très-soluble dans le carbonate d'ammoniaque et forme un carbonate double qui se dépose en petits cristaux peu solubles. La même chose a lieu pour le carbonate de soude. Par l'ébullition l'yttria se précipite de sa solution dans le carbonate d'ammoniaque, quand la réaction n'a pas lieu en présence d'une trop grande quantité de sels ammoniacaux, car cette base, qui est assez puissante, peut chasser l'ammoniaque de ses combinaisons et entrer ainsi en dissolution.

1076. **Composition de l'yttria brute.** — D'après Mosander l'yttria se compose de trois terres dont deux sont incolores et l'autre colorée en jaune. En versant successivement de petites quantités d'oxalate de potasse dans une liqueur acidulée par l'acide sulfurique, on obtient des précipités cristallins tirant sur le rouge, mais dont la nuance diminue de plus en plus jusqu'à devenir incolores. Les premiers donnent par la calcination une terre jaune, le dernier une terre blanche qui est l'yttria proprement dite. Inversement si l'on fait digérer ces oxalates avec un mélange de 49 parties d'eau et de 1 d'acide sulfurique, ce liquide dissout d'abord l'yttria qui est la base la plus forte, et le résidu donne, par la calcination, une terre de plus en plus jaune. Quand on a enlevé par l'un de ces traitements successifs, toute l'yttria qu'on peut séparer, on dissout la terre jaune dans l'acide nitrique et l'on

ajoute à la dissolution qui ne doit pas être trop étendue, du sulfate de potasse pulvérisé. Il se forme un sel double peu soluble dans la dissolution saturée de sulfate de potasse, mais facilement soluble dans l'eau pure ; c'est ce sel qui contient la terre jaune (*erbine*). Il reste une autre portion de la terre à l'état soluble, c'est la terbine que l'on précipite par la potasse caustique.

Il est difficile d'obtenir la terbine exempte d'erbine qui lui donne une teinte jaune. Elle est cependant incolore lorsqu'elle est pure, elle se distingue des deux autres, suivant Mosander, par la propriété que possède son sulfate, qui peut être obtenu en gros cristaux, de s'effleurir vers 50°, tandis que les deux autres terres donnent des sulfates en cristaux plus petits qui sont efflorescents à 80°.

Les réactions de ces trois bases sont d'ailleurs les mêmes.

Le travail de Mosander remonte à 1843 ; depuis cette époque d'autres chimistes, Berlin et après lui MM. Bahr et Bunsen ont nié l'existence des trois terres de l'yttria ; d'après ces chimistes il n'en existerait que deux, l'une incolore, l'yttria de Mosander, l'autre colorée et donnant des sels roses, dont les dissolutions présentent un spectre d'absorption particulier. La terre qui fournit un sulfate double, insoluble dans le sulfate de potasse, serait un mélange de didyme avec les deux terres de l'yttria. Cette insolubilité du sulfate double est, en effet, le caractère distinctif des métaux de la cérite. Ces chimistes donnent à la terre colorée le nom d'erbine, ce qui peut amener une confusion fâcheuse puisque la terre qu'ils désignent ainsi est en réalité la terbine de Mosander. Ces résultats, contestés par Delafontaine qui admet l'existence des trois terres, ont été confirmés récemment par MM. Clève et Hœglund.

1077. **Séparation de l'yttria et de l'erbine.** — MM. Bahr et Bunsen séparent l'yttria de leur erbine (supposées exemptes des oxydes de la cérite), en évaporant la solution des azotates jusqu'à l'apparition de vapeurs nitreuses ; on laisse refroidir et on reprend la masse solidifiée par une quantité d'eau juste suffisante pour qu'à l'ébullition la liqueur soit claire. Par refroidissement lent, il se sépare des aiguilles d'azotate basique d'erbine. On décante la liqueur et on lave les cristaux avec de l'eau acidulée par l'acide azotique qui en dissout peu. Une nouvelle évaporation fournit une nouvelle quantité de sel d'erbine

$$2(ErO),AzO^5,3HO$$

d'où l'on retire une terre rose par calcination.

Les eaux mères qui ont fourni l'erbine par des cristallisations frac-

tionnées contiennent l'yttria mélangée d'un peu d'erbine. On évapore et on calcine au bain de sable pour décomposer partiellement le sel; l'erbine reste insoluble, l'yttria se dissout à l'état d'azotate basique. Si cette solution donne un spectre d'absorption on recommence l'opération précédente.

L'équivalent de l'yttrium déduit de la composition du sulfate $3(YtO,SO^3)+8HO$ est égal à 30,85, celui de l'erbium déduit du sulfate correspondant est égal à 56,3.

1078. **Caractères distinctifs de l'yttria.** — Le mélange des deux terres particulières de la galodinite (yttria et erbine) présente les caractères suivants :

Potasse et ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates et bicarbonates alcalins. — Précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité blanc (ce qui permet de la séparer de l'alumine et de la glucine).

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Agit par son ammoniaque.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Phosphate de soude. — Précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique et que l'ébullition précipite de sa dissolution.

Sulfate de potasse. — Le sulfate double de potasse et d'yttria n'est pas insoluble dans la dissolution de sulfate de potasse concentré, ce qui permet de séparer l'yttria de la thorine, des terres de la cérite et de la zircone.

MÉTAUX DE LA CERITE.

CÉRIUM, LANTHANE, DIDYME.

En 1803, Berzelius, Hésinger et Klaproth découvrirent simultanément une terre nouvelle dans un minéral extrêmement pesant (D = 4,6) que l'on trouve assez abondamment dans la mine de fer de Bastnas, qu'on a cessé d'exploiter depuis longtemps. Ce minéral, nommé aujourd'hui Cérite, est un silicate de cette terre que l'on a considérée comme simple jus-

qu'en 1839, où Mosander montra qu'elle contenait trois métaux, le cérium, le lanthane et le didyme[1]. Ces deux métaux accompagnent également le cérium dans beaucoup d'autres minéraux, mais avec des proportions variables; les *gadolinites* renferment plus de lanthane, les *orthites* des environs de Stockholm contiennent plus de didyme.

1079. **Extraction de l'oxyde de cérium impur.** — Les sulfates de ces terres sont beaucoup moins solubles à chaud qu'à froid; ils sont totalement insolubles dans une dissolution saturée de sulfate de potasse. M. Marignac, en s'appuyant sur ces deux propriétés, extrait cet oxyde, la cérite, de la manière suivante. Le minerai bien pulvérisé est mélangé dans une capsule de porcelaine avec de l'acide sulfurique, de manière à en faire une pâte épaisse. Une vive réaction se produit quand on chauffe ce mélange; la masse s'échauffe beaucoup et blanchit, une partie de l'acide sulfurique se réduit en vapeurs et au bout de quelques minutes il ne reste plus qu'une poudre blanche et sèche. On l'introduit dans un creuset de terre que l'on chauffe longtemps au-dessous du rouge pour chasser la majeure partie de l'acide sulfurique en excès, et après refroidissement on délaye cette poudre dans l'eau froide, en ayant soin de ne l'y ajouter que par petites portions à la fois et en agitant l'eau continuellement pour éviter qu'elle ne s'échauffe et que la poudre ne s'agglomère point. Les sulfates se dissolvent, et il reste un résidu de silice coloré en rouge par du sesquioxyde de fer.

Il suffit de faire bouillir la dissolution filtrée pour en précipiter la majeure partie des sulfates de cérium, de lanthane et de didyme qui sont très-peu solubles à chaud. On les purifie en les dissolvant de nouveau à froid et faisant bouillir la liqueur. En ajoutant du sulfate de potasse à l'eau mère, on en précipite à l'état de sels doubles le peu de terres qui y restait en dissolution.

Pour retirer les terres des sulfates, on les dissout dans l'eau froide et on les précipite par l'oxalate d'ammoniaque. On calcine fortement cet oxalate.

1080. **Séparation des oxydes de la cérite.** — On n'a aucun moyen de séparation absolue pour ces trois corps. Pour obtenir l'oxyde de cérium pur on dissout les trois oxydes dans l'acide azotique, on évapore à siccité et on calcine le mélange des azotates. On reprend alors par de l'acide azotique étendu de 100 fois son poids d'eau qui dissout les oxydes de lanthane et de didyme. On fait ensuite digérer le résidu avec de

[1] Lanthane de λανθάνειν (être caché) et Didyme de διδυμοι, jumeaux.

l'acide concentré qui enlève les dernières traces de lanthane et de didyme avec un peu de cérium. Il reste de l'oxyde de cérium assez pur que l'on purifie en redissolvant dans l'acide sulfurique, précipitant par l'oxalate d'ammoniaque, calcinant et soumettant l'oxyde à de nouveaux traitements à l'acide azotique.

On obtient finalement un oxyde d'un jaune pâle et qui est brun rougeâtre tant qu'il contient des autres terres.

1081. **Séparation des oxydes de didyme et de lanthane.**— La solution des azotates est amenée à sec et calcinée, on la reprend par de l'acide azotique étendu de 200 fois son volume d'eau afin d'éliminer la petite quantité d'oxyde de cérium qui a pu se dissoudre dans les premières opérations et qui reste insoluble dans cet acide très-dilué. Pour séparer le lanthane du didyme, Mosander utilisait la différence de solubilité des sulfates à diverses températures. Il transformait les nitrates en sulfates, très-solubles à 5 ou 6°, et chauffait leur dissolution concentrée vers 30°. Le sulfate de lanthane se précipite déjà au-dessous de cette température en petits cristaux incolores au milieu d'une dissolution rose de sulfate de didyme.

1082. **Purification de l'oxyde de lanthane.**— Les cristaux de sulfate de lanthane qui se déposent dans l'opération précédente contiennent encore un peu de didyme; pour les purifier, on les lave avec un peu d'eau, on les calcine de nouveau et on les redissout dans l'eau bien froide; la dissolution chauffée vers 40° laisse déposer du sulfate de lanthane plus pur que le précédent. On continue ainsi jusqu'à ce que l'eau mère reste incolore. Il est d'ailleurs très-facile aujourd'hui de s'assurer que le lanthane est bien exempt de didyme, car les dissolutions de ce dernier métal donnent un spectre d'absorption caractéristique dont il sera parlé au chapitre de l'analyse spectrale à la fin de l'histoire des métaux[1].

1083. **Purification de l'oxyde de didyme.** — Il est moins facile de s'assurer si le didyme retient encore du lanthane. On le retire de l'eau-mère où a cristallisé le sulfate de lanthane (de 30 à 40°). On l'évapore lentement à une température de 50° environ. Il se produit des cristaux assez gros, d'un rose vif, mélangés d'une grande quantité de petits cris-

[1] Une dissolution étendue d'acétate de lanthane précipitée par l'ammoniaque donne un précipité mucilagineux, qui lavé plusieurs fois à l'eau froide sur un filtre, prend par l'iode, la coloration de l'empois d'amidon (M. Damour). Les autres oxydes de la cérite, ceux de l'yttria, ne présentent pas ce singulier caractère qui ne se manifeste d'ailleurs que pour l'oxyde de lanthane précipité de l'acétate.

taux d'un rose plus clair qui contiennent plus de lanthane. Il faut trier les premiers avec soin et les faire cristalliser de nouveau. On n'a d'ailleurs aucun moyen de s'assurer de la pureté absolue du produit obtenu.

La méthode précédente exige l'emploi d'une grande quantité de matière. M. Marignac, qui l'a employée, la simplifie en opérant une première séparation des deux terres. Il précipite successivement par l'acide oxalique, la solution des azotates; les premiers précipités sont colorés en rose et riches en didyme, les derniers, incolores contiennent surtout du lanthane; la séparation des sulfates obtenus avec les terres ainsi préparées est beaucoup plus rapide.

MM. Damour et Henri Sainte-Claire Deville effectuent une séparation très-approchée des deux oxydes même sur une petite quantité de matière, en calcinant à 4 ou 500° le mélange des azotates; la masse saline fond en dégageant des vapeurs nitreuses. On retire alors la capsule du feu et on reprend la masse refroidie par l'eau chaude. Une portion de la matière se dissout et il reste un résidu floconneux blanc rosé, d'azotate basique de didyme que l'on recueille sur un filtre. On évapore la liqueur et on la calcine de nouveau jusqu'à ce que la dissolution de l'azotate non décomposé ne soit plus rose, mais incolore. On vérifie d'ailleurs la pureté du lanthane par le spectroscope.

CÉRIUM Ce = 46

1084. Le cérium pur n'est pas connu. En réduisant par le potassium le mélange des chlorures de la cérite avec du chlorure de potassium, M. Wöhler a obtenu des grenailles pesant jusqu'à 60 milligrammes et une poussière d'aspect métallique. La couleur de ces grenailles était intermédiaire entre celle du plomb et du fer; elles étaient malléables et tendres. Leur poids spécifique était égal à 5,5. Le métal ainsi obtenu était très-altérable à l'air, décomposant faiblement l'eau à 100°, facilement attaquable par les acides, brûlant vivement au rouge.

Oxydes. — Il existe deux oxydes bien connus du cérium, le protoxyde CeO et l'oxyde cérosocérique Ce^3O^4. Ce sont deux bases salifiables, le protoxyde est une base puissante qui chasse l'ammoniaque de ses combinaisons, l'oxyde Ce^3O^4 se dissout facilement dans les acides concentrés quand il n'a pas été calciné; mais quand il a été fortement chauffé il ne se dissout bien que dans l'acide sulfurique étendu de son

volume d'eau (comme la thorine). En chauffant au four à porcelaine pendant 48 heures, du chlorure de cérium avec un peu de borax, on obtient une masse fondue qui traitée par l'acide chlorhydrique, laisse une poudre cristalline pesante d'oxyde cérosocérique ($D = 7,09$) qui paraît cristallisé en octaèdres réguliers (Nordenskiöld). A cet état, l'oxyde de cérium est très-difficilement soluble dans l'acide sulfurique.

On obtient le protoxyde anhydre en calcinant l'azotate, le carbonate ou l'oxalate dans un courant d'hydrogène. Son hydrate s'obtient en précipitant ses sels par la potasse. C'est un précipité gélatineux blanc, qui absorbe facilement l'oxygène et l'acide carbonique de l'air.

Les sels précédents chauffés au contact de l'air donnent l'oxyde Ce^3O^4, jaune-citron, assez pâle. Sa couleur est rougeâtre quand il est souillé de didyme. Les acides étendus ne le dissolvent pas quand il est exempt des deux autres oxydes.

1085. *Chlorure céreux.* — CeCl. — S'obtient en faisant passer un courant de chlore sur du sulfure de cérium. Masse blanche, fusible, déliquescente. Le chlorure hydraté s'obtient en traitant le carbonate céreux par l'acide chlorhydrique. Difficilement cristallisable. Il forme des chlorures doubles avec les chlorures métalliques. (Chlorures d'or, de platine, de mercure.)

1086. *Sulfure céreux.* — Mosander l'a obtenu en chauffant au rouge du carbonate de cérium dans de la vapeur de sulfure de carbone. On obtient ainsi un corps léger, rouge comme du minium, inaltérable à l'air et à l'eau, mais facilement attaquable par les acides.

1087. **Principaux sels.** — L'*azotate céreux*, s'obtient en dissolvant le carbonate céreux dans l'acide azotique. Il est soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'eau. Il s'unit facilement avec les azotates alcalins, et les azotates de la série magnésienne, ce qui est peu fréquent pour les azotates qui ne donnent généralement pas de sels doubles.

La composition générale de composés de la série magnésienne est représentée par la formule $CeO, AzO^5 + RO, AzO^5 + 8HO$; ils cristallisent tous en tables hexagonales.

Le *sulfate céreux* $CeO, SO^3 + 3HO$ s'obtient en octaèdres rhomboïdaux droits par l'évaporation spontanée de sa dissolution. Il est à peu près insoluble à chaud. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double. $CeO, SO^3 + KO, SO^3$ totalement insoluble dans une solution concentrée de sulfate de potasse.

Le *phosphate céreux* $3CeO, PhO^5$, est un précipité blanc peu soluble

dans les acides ; au contact de l'acide oxalique il se transforme en oxalate céreux.

Le *carbonate céreux* est une poudre grenue que l'on obtient en précipitant le sulfate céreux par le sesquicarbonate d'ammoniaque, insoluble dans les carbonates alcalins.

1088. **Sels cérosocériques.** — Les sels *cérosocériques*, considérés autrefois comme des sels de sesquioxyde, sont peu stables. Au contact de l'alcool ils passent immédiatement à l'état de sels céreux. Aussi peut-on facilement préparer ces derniers au moyen de l'oxyde cérosocérique que l'on traite par un mélange d'acide et d'alcool.

Le *phosphate cérosocérique* est complétement insoluble dans l'acide azotique. Le nitrate cérosocérique constitue même un des meilleurs réactifs de l'acide phosphorique à raison de cette propriété. On retire l'acide phosphorique de ce précipité en le traitant lorsqu'il est encore humide par l'acide oxalique qui donne un oxalate céreux insoluble.

Les sels de lanthane et de didyme correspondent aux sels céreux par l'ensemble de leurs propriétés. Ces deux terres ont entre elles les mêmes rapports que l'yttria et l'erbine. L'oxyde de lanthane correspond à l'yttria proprement dite, ce sont les deux bases les plus puissantes ; l'erbine et le didyme sont les deux terres colorées et leurs dissolutions présentent un spectre particulier d'absorption. Les sulfates de ces quatre terres ont la même composition représentée par la formule $3(RO,SO^3) + 8HO$. Ils ne diffèrent que par leur solubilité dans l'eau et dans la dissolution de sulfate de potasse [1].

1090. **Caractères des protoxydes de cérium, de lanthane et de didyme.**

Potasse et ammoniaque. — Précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès d'alcali. (L'hydrate céreux s'oxyde au contact de l'air et devient jaune.)

Carbonates alcalins. — Précipité blanc peu soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc.

Oxalates et acide oxalique. — Précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans un excès de réactif et dans les acides étendus.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Agit comme l'ammoniaque.

[1] Cette formule pourrait faire penser que ces bases sont en réalité des sesquioxydes; la formule des sulfates deviendrait alors $R^2O^3,3SO^3 + 8HO$ (Clève).

Sulfate de potasse. — Précipité de sulfate, complétement insoluble dans une dissolution concentrée de sulfate de potasse (ce qui distingue les oxydes de la cérite de l'yttria).

Les oxydes de la cérite, sont difficiles à séparer de la thorine avec laquelle ils se rencontrent quelquefois dans la nature. La volatilité du chlorure de thorium peut être utilisée dans ce but. Pour séparer la zircone des oxydes de la cérite, on peut employer l'acide oxalique dans des liqueurs acides ou bien précipiter le mélange par l'ammoniaque en présence de l'acide tartrique, qui retient la zircone en dissolution.

CHAPITRE X

FER

1091. **Fer.** — Le fer, le manganèse, le chrome, le nickel et le cobalt forment une famille très-naturelle dans la classe des métaux communs. Ce sont des métaux réfractaires ; ils ne fondent en effet qu'aux températures les plus élevées qu'on peut produire dans les fourneaux ordinaires. Ils sont très-durs, et plusieurs d'entre eux, le fer, le nickel, le cobalt, sont doués d'une ténacité exceptionnelle. Leur densité est comprise entre 6 et 8.

Ils peuvent former avec l'oxygène des composés doués de propriétés différentes, mais les oxydes de même composition de ces divers métaux sont analogues par l'ensemble de leurs propriétés chimiques. C'est ce qui ressort de l'inspection du tableau suivant :

FeO	MnO	CrO	CoO	NiO	Protoxydes isomorphes de la magnésie et de l'oxyde de zinc.
Fe^3O^4	Mn^3O^4	Cr^3O^4	»	»	Oxydes salins.
Fe^2O^3	Mn^2O^3	Cr^2O^3	Co^2O^3	Ni^2O^3	Les deux derniers sont peu stables et peu connus ; les trois autres sont isomorphes de l'alumine.
»	MnO^2	»	»	»	Oxyde singulier, analogue du bioxyde d'étain.
FeO^3	MnO^3	CrO^3	»	»	Oxydes acides. Les acides manganique et chromique forment des sels bien connus, les manganates et les chromates sont isomorphes des sulfates.
»	Mn^2O^7	Cr^2O^7	»	»	L'acide perchromique est très-instable, l'acide hypermanganique forme des sels isomorphes des perchlorates.

On voit également que cette famille peut se subdiviser en deux groupes, l'un comprenant le fer, le manganèse et le chrome, l'autre le cobalt et le nickel. Ces deux derniers métaux n'ont qu'un sesquioxyde peu stable et ne forment pas d'acide métallique. Nous étudierons le fer ; les

propriétés des autres métaux de cette famille seront indiquées d'une manière plus sommaire dans les chapitres suivants :

FER, Fe = 28.

Ce métal est très-répandu dans la nature, ainsi que nous le verrons en traitant de sa métallurgie ; par ses propriétés, c'est de beaucoup le plus important de tous les métaux connus.

1092. **Préparation du fer pur.** — Le fer du commerce contient toujours un peu de carbone et de silicium ; pour l'obtenir à l'état de pureté absolue, on réduit l'oxyde de fer ou l'un de ses chlorures par l'hydrogène.

1° *Réduction de l'oxyde par l'hydrogène.* — On fait passer un courant d'hydrogène sur du sesquioxyde de fer chauffé dans un tube de verre ou de porcelaine ; il se produit de l'eau et du fer métallique très-divisé. Si la réduction s'opère à une température basse, le fer divisé s'enflamme dès qu'il a le contact de l'air. Mais il perd cette propriété quand il a été fortement chauffé dans le courant d'hydrogène où on le réduit. On fait ordinairement cette expérience, dans les cours, en réduisant le fer dans un tube de verre muni d'une ampoule, que l'on ferme à la lampe quand l'opération est terminée. On brise la pointe de cette ampoule refroidie, et l'on secoue pour faire tomber le fer ; ce métal s'enflamme dès qu'il a le contact de l'air. L'expérience réussit toujours avec un oxyde de fer quelconque, à la condition de réduire à une basse température (250 à 300°).

Le fer n'est pas le seul métal capable de s'enflammer à l'air. Le nickel et le cobalt préparés de la même manière possèdent cette même propriété, constatée pour la première fois par M. Magnus.

2° *Réduction du chlorure.* — On met du sesquichlorure de fer dans un tube de verre ou de porcelaine, l'on y fait passer un courant d'hydrogène bien desséché, et, quand le tube est rempli de ce gaz, on chauffe vers 250° environ le point du tube où se trouve le chlorure, tandis que l'on porte au rouge vif la partie vide du tube. Le chlorure peut se volatiliser sans décomposition dans l'hydrogène à 250°, mais la réduction s'opère dans la partie fortement chauffée, dont les parois se tapissent de cristaux de fer brillants et transparents sous une faible épaisseur.

Le métal obtenu par l'une de ces deux méthodes est nécessairement divisé ; on prépare avec le fer du commerce un fer très-suffisamment

pur, en fondant dans un creuset réfractaire de la limaille de fer avec un cinquième de son poids de sesquioxyde de fer. On recouvre le mélange de verre pulvérisé et l'on chauffe dans un fourneau au coke, alimenté d'air par un soufflet, pendant une heure environ. On obtient ainsi un culot métallique bien fondu.

1093. **Propriétés physiques.** — A cet état de pureté, le fer a une couleur blanche se rapprochant beaucoup de celle de l'argent. Il jouit d'une ténacité extrême, et il est plus mou que le fer ordinaire. Son poids spécifique est 7,84.

Le bon fer ordinaire en barres est blanc grisâtre, sa cassure est fibreuse et hérissée de pointes. Son poids spécifique est d'environ 7,7. Il est toujours très-tenace, mais cette propriété varie avec le degré de pureté du métal. Il fond vers 1600°. Le fer se ramollit avant de fondre, et, à cet état, il possède la remarquable propriété de *se souder* sur lui-même. Les deux extrémités des barres de fer qu'on veut souder sont chauffées au blanc et saupoudrées d'un peu de sable, on les rapproche et l'on frappe avec un marteau sur les surfaces en contact ; le sable se combine à l'oxyde de fer et forme un silicate fusible, ce qui permet de décaper les deux surfaces, qui se soudent alors et forment un tout d'une homogénéité parfaite. On doit remarquer que le fer et le platine sont, parmi les métaux usuels, les seuls qui jouissent à ce degré de cette propriété ; on n'agglomère d'ordinaire les autres métaux qu'en les fondant ou en réunissant leurs diverses parties par l'intermédiaire d'un alliage plus fusible (soudure).

Le fer possède à un bien plus haut degré que tout autre corps la propriété d'être attiré par l'aimant ; on retrouve d'ailleurs cette propriété dans la plupart de ses composés. Les autres métaux, excepté le nickel et le cobalt, sont à peu près très-insensibles à l'action des aimants ordinaires. Le magnétisme du fer diminue rapidement sous l'influence de la chaleur : quand la température s'élève au rouge, le fer n'est plus attiré par l'aimant.

1094. **Propriétés chimiques.** — Nous connaissons déjà la plupart de ces propriétés, nous les rappellerons rapidement. Le fer ne s'altère pas dans l'oxygène ou dans l'air sec ; il s'altère, au contraire, rapidement et se transforme complétement en rouille dans un air humide et contenant de l'acide carbonique (571). On le préserve de la rouille en le galvanisant ou en le recouvrant de peinture ou d'un corps gras (575). A chaud, le fer se transforme en oxyde magnétique, Fe^3O^4 ; c'est cet oxyde qui se détache du fer quand on le forge (oxyde des battitures) ; dans l'oxygène, la combustion est accompagnée d'un brillant phénomène de lumière.

Tous les métalloïdes, excepté l'azote, sont capables de s'unir directement au fer.

Le fer est facilement attaqué par les acides. Avec les acides sulfurique et chlorhydrique étendus d'eau, il se dégage de l'hydrogène toujours infect, parce qu'il contient des carbures ; l'acide sulfurique concentré ne l'attaque qu'à chaud, en dégageant de l'acide sulfureux. Nous avons vu, au paragraphe 144, l'action que l'acide azotique concentré ou étendu exerce sur lui.

1095. **Fer obtenu par la pile.** — Le chlorure double de fer et d'ammonium et surtout le sulfate double, décomposés par la pile, fournissent un dépôt cohérent de fer, plus dur et moins dense que le fer doux, qui peut être forgé après plusieurs recuits, et laminé comme de la tôle. Il s'aimante comme l'acier et il possède la passivité du fer ordinaire plongé dans l'acide azotique fumant.

On a peu utilisé jusqu'ici, les dépôts galvaniques du fer ; l'application actuelle la plus importante consiste à *aciérer* les planches de cuivre gravées pour leur donner une grande dureté qui permette un tirage plus considérable qu'avec le cuivre.

Protoxyde de fer, FeO.

1096. **Préparation et propriétés.** — On prépare le protoxyde, en faisant passer le mélange gazeux ($CO^2 + CO$) qui résulte de la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique (451) sur du sesquioxyde de fer chauffé au rouge sombre (H. Debray).

Ainsi préparé, le protoxyde de fer constitue une poudre très-peu magnétique, ce qui le distingue du fer et de l'oxyde magnétique, Fe^3O^4 ; de plus il est facilement combustible : quand on le chauffe, il se transforme alors en oxyde magnétique ; enfin il se dissout dans l'acide azotique, avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Il forme un hydrate blanc, que l'on obtient en versant de la potasse dans une dissolution d'un sel de protoxyde de fer. Ce corps prend d'abord une teinte grise, puis verte, noire, bleuâtre, et enfin jaune brun, en s'oxydant et se transformant à l'air en sesquioxyde de fer. Nous avons vu que le chlore produisait instantanément cette transformation (291).

Sesquioxyde de fer, Fe^2O^3.

1097. **État naturel.** — L'oxyde naturel cristallisé constitue le *fer oligiste*. En masses amorphes et compactes, rouges et sans éclat, il con-

stitue la *sanguine* ou *hématite*, dont on se sert pour polir les métaux. L'hématite brune, le fer limoneux et oolithique sont des oxydes de fer hydratés, $2(Fe^2O^3),3HO$. Le fer oligiste est fréquemment cristallisé dans la même forme que l'alumine, sa couleur est noir de fer foncé ; il est brillant. C'est un corps dur, non magnétique, qui donne, quand on le pulvérise, une poudre d'un brun rouge.

1098. **Préparation et propriétés.** — On obtient cet oxyde sous la forme de fer oligiste, en chauffant au rouge du sesquichlorure de fer dans un courant de vapeur d'eau, ou en calcinant un mélange de vitriol vert (sulfate de fer hydraté) et de sel marin à parties égales ; l'oxyde cristallise au milieu du sulfate de soude formé, on l'en sépare par des lavages à l'eau chaude. On s'en sert, à cause de sa dureté, pour affiler les rasoirs.

L'oxyde amorphe et anhydre s'obtient comme résidu de la préparation de l'acide sulfurique fumant (223). Nous avons dit qu'il était connu sous les noms de colcothar, rouges de Prusse, d'Angleterre, et qu'il servait à polir les métaux.

L'oxyde de fer hydraté s'obtient en précipitant un sel de sesquioxyde de fer par l'ammoniaque. On obtient ainsi une matière brune, ocreuse, qui, desséchée dans le vide, retient 1 équivalent 1/2 d'eau, comme l'oxyde hydraté naturel ou comme la rouille. Les acides les plus faibles le dissolvent ; mais, si on le calcine, il devient incandescent et ne peut plus se dissoudre que dans les acides concentrés et bouillants.

1099. **Sesquioxyde de fer magnétique.** — L'oxyde de fer ainsi préparé n'est jamais magnétique, il en est de même du sesquioxyde obtenu par l'oxydation d'un sel ferreux à acide minéral. La calcination des sels de protoxyde de fer à acide organique, donne au contraire, comme l'a montré M. Malaguti, un oxyde attirable à l'aimant. Le carbonate de fer oxydé à l'air, la rouille et les dépôts des eaux ferrugineuses donnent aussi par une calcination ménagée un oxyde magnétique. Une trop haute température lui fait perdre cette propriété.

1100. **Sesquioxyde de fer modifié.** — Lorsqu'on fait bouillir pendant sept ou huit heures de l'eau tenant en suspension du sesquioxyde de fer hydraté, on voit celui-ci changer de couleur et se tranformer en une poudre rouge dont la composition est représentée par la formule Fe^2O^3,HO. Ce nouvel hydrate (oxyde modifié), découvert par Péan de Saint-Gilles, est remarquable par son insolubilité dans l'acide azotique ; l'acide chlorhydrique ne le dissout même qu'avec lenteur. Il n'éprouve pas le phénomène d'incandescence quand on le calcine ; la transforma-

tion de l'oxyde ordinaire en oxyde modifié, a donc été accompagnée d'un dégagement de chaleur; l'oxyde modifié peut donc être envisagé comme l'hydrate de l'oxyde calciné et il participe à son insolubilité.

La nature nous présente les deux hydrates de sesquioxyde de fer. Les espèces cristallisées donnant une poussière brune et contenant 10 p. 100 d'eau sont de l'oxyde modifié ; les hydrates amorphes à poudre jaune contenant 14 p. 100 d'eau ont les propriétés de l'oxyde ordinaire. Enfin, en chauffant en vases clos, à 160 ou 180°, de l'hydrate ferrique, on le transforme en oxyde de fer anhydre.

1101. **Oxyde de fer soluble.** — Lorsqu'on dialyse (1027) le liquide rouge provenant de la solution de l'oxyde de fer dans le sesquichlorure, ou bien encore l'acétate ferrique, on obtient dans le dialyseur une solution fortement chargée d'hydrate de sesquioxyde de fer soluble. Une semblable solution, renfermant 1 p. 100 d'hydrate ferrique présente la couleur rouge sombre du sang veineux. On peut la concentrer par l'ébullition, mais à un certain degré de concentration elle se coagule. Des traces d'acide sulfurique, d'alcali et de beaucoup de sels, la coagulent à froid, mais les acides chlorhydrique, azotique et acétique ne la coagulent pas (Graham).

On peut encore obtenir de l'oxyde de fer soluble en chauffant vers 70°, une solution tellement étendue de sesquichlorure de fer qu'elle soit à peine colorée. Par la chaleur cette solution se colore fortement, elle contient alors de l'oxyde de fer soluble et de l'acide chlorhydrique libre, on sépare en effet ces deux corps par la dialyse. On peut aussi précipiter le sesquioxyde de fer soluble, par une solution de sel marin (sans action sur le chlorure de fer non modifié par la chaleur). Si on lave ce précipité, il se redissout quand il ne contient plus que de petites quantités de sel (H. Debray).

Mais si l'on chauffe à 100°, pendant longtemps, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, on obtient une liqueur trouble par réflexion, paraissant limpide par transparence, et qui tient en suspension l'oxyde modifié de Péan de Saint-Gilles.

L'oxyde Fe^2O^3,HO, présente en effet cette particularité curieuse, constatée par ce chimiste, de se mettre en suspension dans l'eau tenant en dissolution des acides acétique, chlorhydrique ou azotique ; l'addition de substances salines ou d'acides concentrés, détermine sa précipitation ; on s'explique ainsi pourquoi l'ébullition prolongée des dissolutions de chlorures (Debray), d'acétate (Pean de Saint-Gilles) ou d'azotate de sesquioxyde de fer (Scheurer-Kestner) fournit de l'oxyde insoluble Fe^2O^3,HO,

qui reste en suspension en donnant des liqueurs troubles. Mais ce phénomène est précédé de la décomposition du sel s'il est suffisamment étendu et de la production d'oxyde colloïdal.

1102. **Combinaisons du sesquioxyde de fer avec les oxydes.** — Le sesquioxyde de fer se combine avec divers oxydes métalliques. Il existe dans la nature un ferrite de zinc et de manganèse MO,Fe^2O^3 (franklinite) un ferrite de magnésie MgO,Fe^2O^3 (magnoferrite) que l'on a reproduits artificiellement, le premier en maintenant au rouge blanc pendant plusieurs jours, dans un four à porcelaine, un mélange de peroxyde de fer, d'oxyde de zinc et d'acide borique (Ebelmen); le second, en faisant passer un courant lent d'acide chlorhydrique sur un mélange de magnésie et de sesquioxyde de fer (Deville).

L'oxyde magnétique de fer proprement dit $Fe^3O^4 = Fe^2O^3,FeO$ appartient à cette classe de composés. On connaît un ferrite de chaux $4CaO,Fe^2O^3$ bien défini et que Pelouze a obtenu en précipitant par la potasse un mélange de dissolutions de chlorures de fer et de chaux (dans la proportion de l'équivalent de sesquichlorure pour quatre de chaux). Il se forme un précipité couleur chamois blanchissant immédiatement par l'ébullition par suite de la combinaison des deux oxydes. L'eau sucrée qui dissout facilement la chaux, n'en enlève pas à ce composé; mais les acides le décomposent avec la plus grande facilité.

Oxyde magnétique Fe^3O^4.

1103. **Propriétés de l'oxyde naturel.** — Cet oxyde est attirable à l'aimant et constitue des aimants naturels. C'est un des meilleurs minerais de fer. On le rencontre ordinairement en octaèdres noirs, d'un éclat semi-métallique ; pulvérisé, il donne une poussière noire magnétique ; il est fusible à une température assez élevée.

1104. **Préparation.** — Il se produit quand on fait passer un courant de vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge. On l'obtient également bien cristallisé en faisant passer un courant lent d'acide chlorhydrique sur de l'oxyde de fer amorphe porté au rouge (H^t-Ste Claire Deville). On le prépare à l'état d'hydrate brun noirâtre non magnétique, en dissolvant le fer à l'abri du contact de l'air dans de l'acide sulfurique étendu, transformant les deux tiers en sel de sesquioxyde, en les chauffant avec de l'acide azotique et ajoutant ensuite, après refroidissement, l'autre tiers de sulfate de protoxyde de fer. On obtient aussi un mélange formé d'équivalents égaux de sels de sesquioxyde et de protoxyde, qu'on précipite par l'ammoniaque.

Acide ferrique, FeO^3.

1105. On ne le connaît que combiné aux bases ; il forme avec la potasse un sel dont la dissolution, très-peu stable, a une couleur rouge de vin. On obtient ce ferrate de potasse en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse, tenant en suspension du sesquioxyde de fer hydraté. Le ferrate de potasse, qui est insoluble dans un excès de potasse, se précipite sous forme de poudre noire que l'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie. Il est très-soluble dans l'eau ; sa solution est d'un beau rouge, mais ce sel est très-peu stable et se décompose facilement en potasse, sesquioxyde de fer et oxygène. (M. Frémy.)

Le ferrate de soude s'obtient comme celui de potasse ; on obtient les ferrates de baryte, de strontiane et de chaux sous forme de précipités rouge vif, insolubles, en décomposant le ferrate de potasse par les azotates de baryte, de strontiane ou de chaux.

Chlorures de fer.

1106. **Protochlorure.** — Il existe deux chlorures de fer correspondants au protoxyde et au sesquioxyde.

On obtient le protochlorure de fer anhydre en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. On obtient ainsi des écailles cristallines brillantes et incolores, très-solubles dans l'eau et formant avec elle une liqueur verte, très-altérable à l'air d'où l'on peut retirer par évaporation des cristaux verdâtres de chlorure hydraté, $FeCl + 4HO$. On obtient le chlorure hydraté en dissolvant le fer dans l'acide chlorhydrique.

Le protochlorure de fer s'unit aux chlorures alcalins. On connaît un chlorure double de fer et de potassium $FeCl + KCl$ et un chlorure correspondant d'ammonium.

1107. **Sesquichlorure.** — Quand on chauffe du fer à une température modérée dans un tube de verre où l'on fait passer du chlore, on voit le fer brûler et se transformer en paillettes d'un noir violacé, douées d'un éclat semi-métallique. Ces cristaux constituent le sesquichlorure de fer anhydre. Ils sont extrêmement solubles dans l'eau et donnent une liqueur jaunâtre foncée, qui, par évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux d'un jaune rouge de chlorure hydraté, $Fe^2Cl^3 + 12HO$. On prépare ordinairement le sesquichlorure hydraté en dissolvant du fer dans l'eau régale ou du sesquioxyde de fer dans l'acide chlorhydrique.

Il existe une combinaison de sesquichlorure de fer anhydre et d'ammoniaque

$$(Fe^2Cl^3 + AzH^3)$$

une combinaison avec le perchlorure de phosphore

$$(Fe^2Cl^3 + PhCl^5)$$

et l'acide chlorazoteux

$$(Fe^2Cl^3 + AzO^2Cl).$$

Le chlorure hydraté mélangé avec une dissolution de chlorure de potassium ou d'ammonium donne des combinaisons doubles

$$Fe^2Cl^3 + 2KCl + 2HO$$

et

$$Fe^2Cl^3 + 2(AzH^4Cl) + 2HO$$

en beaux cristaux octaédriques rouges[1].

Bromures et iodures de fer.

1108. On prépare les bromures de fer anhydres en faisant passer de la vapeur de brome sur du fer chauffé. Avec le fer en excès on obtient le protobromure fusible, peu volatil, cristallisant en lamelles d'un jaune clair par le refroidissement. Il se dissout dans l'eau en lui donnant une coloration verdâtre peu foncée.

Le sesquibromure se sublime en cristaux d'un rouge foncé qui ont les propriétés du sesquichlorure.

L'iodure de fer FeI, s'obtient en mettant au contact de l'eau du fer réduit par l'hydrogène et de l'iode. Il se produit d'abord une dissolution colorée en brun de sesquiiodure, qu'un léger excès de fer réduit. Cette dissolution est très-altérable à l'air. On l'emploie en pharmacie comme médicament ou pour la préparation de l'iodure de potassium (765).

Cette tendance de l'iode et du fer à donner un sesquiiodure se retrouve dans la préparation de l'iodure ferreux anhydre On obtient ce corps en chauffant rapidement au rouge de la limaille de fer dans un creuset, y projetant un peu d'iode qui se réduit en vapeur pour empêcher l'oxydation du métal, puis une plus grande quantité quand le rouge a été atteint. Car, c'est à cette température seulement que la combinaison a

[1] Le chlorhydrate d'ammoniaque qui cristallise dans des eaux mères contenant du sesquichlorure de fer, se dépose en beaux cristaux cubiques fortement colorés en rouge, mais qui ne contiennent que très-peu de fer (1 à 2 p. 100).

lieu. On continue de chauffer, jusqu'à cessation de dégagement d'iode, puis on laisse refroidir. A un moment donné une certaine quantité d'iode (dissous ou combiné) se dégage brusquement et il reste une masse lamelleuse grise d'iodure ferreux.

Chauffé à l'air il se décompose en dégageant de l'iode et se transforme en oxyde de fer.

Le sesquiiodure hydraté se prépare de la même façon que l'iodure ferreux avec un excès d'iode ou bien en traitant l'hydrate de sesquioxyde de fer par l'acide iodhydrique.

Fluorures de fer.

1109. Le fer métallique se dissout dans l'acide fluorhydrique étendu et donne une dissolution verte qui fournit par évaporation des cristaux ($FeFl + 4HO$) ayant la composition du protochlorure hydraté. Matière peu soluble et très-altérable. Évaporée dans un gaz inerte, elle laisse une masse blanche de fluorure anhydre.

Le sesquioxyde de fer anhydre est attaqué par l'acide fluorhydrique avec dégagement de chaleur ; le produit desséché est introduit dans un creuset de platine dont on chauffe le fond seulement au rouge blanc, le fluorure fond et se volatilise partiellement en donnant des cubes comme le fluorure d'aluminium (H. Sainte-Claire-Deville).

Le fluorure hydraté obtenu en dissolvant l'oxyde ferrique dans l'acide fluorhydrique cristallise avec 9 équivalents d'eau. Ces cristaux sont jaunes, leur dissolution est incolore.

1110. **Combinaisons des fluorures.** — Le fluorure ferreux se combine au fluorure de potassium et donne un sel soluble, cristallisable ($KFl + FeFl^2$). On connaît aussi un fluosilicate ferreux ($FeFl + SiFl^2$) qui cristallise difficilement à cause de sa grande solubilité, en prismes hexagonaux réguliers, vert bleuâtre.

Le fluorure ferrique donne aussi des combinaisons solubles et cristallisables avec les fluorures de potassium et d'ammonium. Leur composition est représentée par les formules

$$Fe^2Cl^3 + 3KFl$$
$$Fe^2Cl^3 + 2KFl$$
$$Fe^2Cl^3 + 3(AzH^4Fl).$$

Le fluosilicate ferrique est soluble, mais il n'a pas été obtenu cristallisé.

Cyanures de fer.

Les cyanures de fer correspondants au protochlorure et au sesquichlorure de fer ne sont pas bien connus, on peut même douter qu'ils aient été isolés ; mais ils forment, en se combinant, soit entre eux, soit avec les autres cyanures métalliques, des combinaisons très-importantes.

Bleu de Prusse, $3FeCy + Fe^2Cy^3 + 9HO$.

Le bleu de Prusse fut découvert en 1704 par Diesbach, chimiste de Berlin. On peut le considérer comme résultant de la combinaison de protocyanure et de sesquicyanure de fer hydratés.

1111. **Préparation et propriétés.**— On le prépare en précipitant un sel de sesquioxyde de fer par une dissolution de cyanoferrure de potassium. Le bleu du commerce est ordinairement en masses légères, qui prennent sous le frottement un éclat métallique bronzé, se rapprochant beaucoup de celui de l'indigo. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus; l'acide oxalique le dissout et produit une belle encre bleue souvent employée. Les alcalis le transforment facilement en cyanoferrure de potassium et sesquioxyde de fer. Desséché dans le vide, le bleu de Prusse retient 9 équivalents d'eau ; quand on le chauffe au-dessus de 200°, il se décompose en eau, en cyanhydrate et carbonate d'ammoniaque, qui résultent de l'action des éléments de l'eau sur le cyanogène ; il reste alors dans la cornue où l'on opère la distillation un mélange de charbon et de fer carburé.

Le bleu de Prusse est employé dans la teinture, mais il constitue une couleur que les alcalis et même la lumière seule altèrent facilement. M. Chevreul a montré à ce sujet que le bleu de Prusse, exposé à l'action des rayons solaires, blanchissait en perdant du cyanogène, et qu'il redevenait bleu dans l'obscurité et au contact de l'air, en absorbant de l'oxygène, parce que, l'oxygène suroxydant une partie du fer du produit blanc, le métal et le cyanogène restants reproduisent le bleu de Prusse.

Il existe encore d'autres combinaisons analogues au bleu de Prusse et qui sont connues sous les noms de bleu de Prusse soluble, de bleu de Turnbull, etc., mais nous ne pouvons les étudier ici.

Cyanoferrure de potassium ($2KCy + FeCy + 3HO$).

Ce corps est connu sous les noms de prussiate de potasse et de fer, de cyanure jaune, etc.

1112. **Préparation.** — On le prépare en grand en calcinant au rouge sombre un mélange de matières azotées (cornes, débris de cuir, chair desséchée) avec du carbonate de potasse et de la limaille ou des battitures de fer. On chauffe ensuite la masse avec de l'eau au contact de l'air, il se produit du cyanoferrure, qui cristallise par refroidissement.

Voici la théorie de ce procédé. Nous avons dit (500) que le charbon et l'azote des matières animales peuvent, à une température élevée, se combiner pour former du cyanogène, quand la réaction s'opère en présence des alcalis; dans l'opération précédente, il se produit donc du cyanure de potassium, qui se trouve mélangé intimement avec du fer divisé; ce mélange absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se transforme en cyanoferrure de potassium et en potasse, d'après l'équation suivante, où l'on néglige l'eau d'hydratation :

$$5KCy + Fe + O = 2KCy + FeCy + KO.$$

Si l'on opère à l'abri du contact de l'air, l'eau est en partie décomposée à l'ébullition; il se dégage de l'hydrogène, et les mêmes produits prennent naissance :

$$5KCy + Fe + HO = 2KCy + FeCy + H + KO.$$

On a préparé le cyanoferrure de potassium en Angleterre, pendant quelques années, par un procédé très-remarquable, qui consistait à faire arriver l'azote de l'air (dépouillé de son oxygène en passant sur du charbon rouge) sur une colonne de coke imprégné de carbonate de potasse chauffé à la plus haute température possible. Il se produisait du cyanure de potassium, qu'on dissolvait dans l'eau; la liqueur, bouillie dans des bassins en fer avec du carbonate de fer naturel, se transformait en cyanoferrure de potassium et carbonate de potasse :

$$5KCy + FeO,CO^2 = (2KCy + FeCy) + KO,CO^2.$$

Le premier procédé, plus économique, est exclusivement employé aujourd'hui.

1113. **Propriétés.** — Ce sel est ordinairement sous forme de cristaux aplatis, de couleur jaune-citron, et facilement clivables. A 100° il perd son eau de cristallisation et se transforme en une matière blanche qui

fond au rouge, en se décomposant en cyanure de potassium et en fer carburé. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il est partiellement décomposé. La moitié du cyanogène se dégage à l'état d'acide cyanhydrique, et il reste un corps blanc qui bleuit rapidement à l'air; c'est une combinaison de cyanure de fer et de cyanure de potassium (KCy + 2FeCy) mélangée au bisulfate de potasse formé :

$$2(2KCy + FeCy) + 6SO^3,HO = 3(HCy) + 3(KO,HO,2SO^3) + (KCy + 2FeCy).$$

L'acide sulfurique plus concentré décompose le cyanure jaune, d'une manière extrêmement nette, en oxyde de carbone qui se dégage et en sulfates de fer, de potasse et d'ammoniaque. Cette opération, qu'on effectue en chauffant légèrement dans un ballon de verre le cyanure pulvérisé avec un excès d'acide, fournit un excellent mode de préparation de l'oxyde de carbone ; il est bon néanmoins de faire traverser à ce gaz un flacon laveur contenant de la potasse, pour arrêter les vapeurs d'acide cyanhydrique qui pourraient se dégager. On se rendra facilement compte de cette réaction, qui se produit d'ailleurs avec la plupart des cyanures simples ou composés, si l'on se rappelle ce que nous avons dit de la tendance des composés du cyanogène à se transformer en ammoniaque, en fixant les éléments de 4 équivalents d'eau :

$$2(KC^2Az) + FeC^2Az + 3HO + 6(SO^3,HO) + 3HO = 2(KO,SO^3) + FeO,SO^3 + \\ + 3(AzH^3,HO,SO^3) + 6CO.$$

1114. **Cyanoferrures.** — Le cyanoferrure de potassium est le type d'une classe nombreuse de composés representés par la formule générale : 2MCy + FeCy, dans laquelle M représente un métal quelconque. On les prépare ordinairement en mélangeant une dissolution de cyanoferrure de potassium avec une dissolution du sel métallique. Ces composés insolubles se précipitent, et comme ils sont très-diversement colorés, le cyanoferrure de potassium devient un réactif très-utile pour reconnaître le métal d'un sel. Les cyanoferrures de sodium, de calcium, de barium et de strontium qui sont solubles peuvent se préparer directement.

Ces divers cyanures doubles de fer et d'un autre métal ne présentent pas les caractères des sels de fer ordinaires ; la potasse n'en précipite pas l'oxyde, le sulfure de potassium n'y détermine pas de précipité de sulfure de fer. Le fer est donc, dans ces composés, à un état bien différent de celui qu'il a dans les sels ou dans les composés binaires qui se comportent comme eux.

Ces raisons ont conduit Gay-Lussac à admettre que les éléments inva-

riables de ces composés faisaient partie d'un radical composé qu'il a nommé ferrocyanogène ou cyanofer, et auquel il a attribué la formule Cy^3Fe. Ce radical toujours combiné à 2 équivalents d'un métal quelconque donne des composés, représentés par la formule générale $M^2(Cy^3Fe)$. Ces composés deviennent les analogues des chlorures métalliques et se comportent comme eux dans toutes les réactions chimiques.

Si l'on traite, par exemple, le cyanoferrure de plomb, $Pb^2(Cy^3Fe)$, tenu en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré, on obtient un précipité noir de sulfure de plomb et un composé analogue aux hydracides ordinaires, l'acide cyanoferhydrique, avec lequel on peut reproduire tous les ferrocyanures, comme avec l'acide chlorhydrique on reproduit tous les chlorures. La formule qui rend compte de la production de cet acide est

$$Pb^2(Cy^3Fe) + 2HS = 2(PbS) + H^2(Cy^3Fe).$$

1115. **Usages.** — Le cyanoferrure de potassium est employé dans les laboratoires, surtout pour reconnaître le métal d'une dissolution saline; dans l'industrie, on l'emploie pour la fabrication du bleu de Prusse. On peut produire ce bleu dans les pores des étoffes que l'on veut teindre avec cette couleur, en plongeant ces étoffes préalablement imprégnées d'un sel de fer, dans une dissolution de cyanure jaune.

Cyanoferride de potassium, $3KCy + Fe^2Cy^3$.

1116. **Préparation et propriétés.** — On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution froide de cyanoferrure de potassium; on enlève ainsi le quart du potassium. On juge que l'opération est terminée quand la liqueur ne donne plus de précipité dans les sels de sesquioxyde de fer :

$$2(2KCy + FeCy) + Cl = (3KCy + Fe^2Cy^3) + KCl.$$

Par évaporation on obtient le sel cristallisé en beaux prismes brillants, d'un beau rouge orangé; il est anhydre. Sa dissolution donne avec les sels de protoxyde de fer un précipité de bleu de Prusse; avec les autres sels métalliques, il produit des combinaisons dans lesquelles 3 équivalents de potassium sont remplacés par 3 équivalents d'un autre métal, mais les 2 équivalents de fer ne sont pas déplacés; on ne peut d'ailleurs, les précipiter à l'état d'oxyde par la potasse, où à l'état de sulfure par les sulfures alcalins; on a donc été conduit à faire pour ces composés une hypothèse analogue à celle qui nous a occupé tout à l'heure. On a admis

l'existence d'un radical composé, Fe^2Cy^6, le ferricyanogène, capable de s'unir à 3 équivalents d'un métal quelconque. On prépare l'hydracide de ce radical, $H^3(Fe^2Cy^6)$, de la même manière que l'hydracide du cyanofer.

1117. **Nitroprussiates.** — L'action de l'acide azotique sur les ferrocyanures produit une classe de corps, découverte par M. L. Playfair, qui ont pour formule générale $Fe^2Cy^5AzO^2M^2 + Aq$. Au contact des sulfures alcalins, ces corps développent une belle couleur pourpre caractéristique qui permet de reconnaître des traces de ces corps. Le plus intéressant est le nitroprussiate de sodium que l'on obtient facilement en gros prismes rhomboïdaux droits de couleur rouge.

On le prépare en chauffant au bain-marie 1 équivalent de ferrocyanure de potassium en poudre avec 5 équivalents d'acide azotique étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce que le sulfate ferreux ne donne plus de précipité bleu de Prusse avec le liquide, mais un précipité vert ou bleuâtre. On fait cristalliser, ce qui donne de l'azotate de potasse, on neutralise l'eau mère avec du carbonate de soude, on fait bouillir, on filtre pour séparer le précipité vert qui s'est formé, on concentre pour faire cristalliser le sel qui se dépose par refroidissement avec de l'azotate de potasse et de soude. On le purifie par cristallisation.

Sulfures de fer.

1118. — Le fer se combine en plusieurs proportions avec le soufre ; les composés les mieux connus sont le protosulfure FeS, le bisulfure FeS^2, et le sulfure magnétique Fe^5S^4 ; le protosulfure s'obtient, dans les laboratoires, en fondant dans un creuset un mélange, à parties égales, de fer et de soufre ; on obtient ainsi une masse fondue, cristalline, d'un jaune-laiton, que l'on attaque par les acides étendus pour préparer l'hydrogène sulfuré (250). On obtient le protosulfure hydraté sous forme de précipité noir en versant un sulfure alcalin dans un sel de protoxyde de fer. Il est un peu soluble dans les dissolutions concentrées de sulfures alcalins qu'il colore en vert.

Le bisulfure est extrêmement répandu dans la nature ; on le trouve sous deux formes incompatibles douées de propriétés bien différentes. Il constitue, en effet, 1° la *pyrite jaune*, cristallisée en cubes ou en dodécaèdres rhomboïdaux, d'une couleur analogue à celle de l'or, très-durs et absolument inaltérables à l'air ; 2° la *sperkise* ou *pyrite blanche*, qui cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit, mais qu'on trouve

ordinairement en rognons qui se délitent à l'air en s'oxydant et se transforment en sulfate de fer.

La pyrite jaune est tellement dure, qu'on s'en servait autrefois à la place du silex dans les armes à feu, sa belle couleur jaune la fait souvent prendre pour de l'or.

Le bisulfure de fer, sous l'une ou l'autre forme, est toujours inattaquable par les acides étendus ; chauffé en vase clos, il se décompose en soufre et en sulfure, Fe^3S^4, qu'on désigne sous le nom de *pyrite magnétique*, parce qu'elle possède, comme le composé oxygéné correspondant, la propriété d'être attirée par l'aimant. Le grillage transforme ces sulfures en acide sulfureux et sulfate de protoxyde de fer ; si la température est suffisamment élevée, il ne reste que du sesquioxyde de fer. C'est cette dernière réaction qui se produit quand on grille les pyrites pour en obtenir l'acide sulfureux nécessaire à la préparation de l'acide sulfurique.

La pyrite magnétique se produit toujours sous forme de petits cristaux couleur de bronze, dans les vases de fer ou de fonte où l'on distille du soufre.

1119. **Nitrosulfures.** — Cette classe de corps a été découverte par M. X. Roussin. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du sulfate de fer à un mélange d'azotite de soude et de sulfure de sodium et qu'on fait bouillir le tout, le précipité formé d'abord se redissout en donnant une liqueur très-colorée qui dépose par refroidissement de beaux cristaux noirs de dinitrosulfure de fer

$$Fe^3S^5(AzO)^2H.$$

Ce sel chauffé avec une dissolution de soude, donne un dégagement d'ammoniaque, un précipité de sesquioxyde de fer cristallisé

$$(Fe^2O^3,HO)$$

et la dissolution laisse déposer de beaux cristaux noirs en trémies (nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium), qui ont pour formule

$$Fe^2S^3,AzO^2+3NaS,$$

d'où l'on tire, par l'action successive d'un acide et du sulfure de sodium, le nitrosulfure de fer insoluble (Fe^2S^3,AzO^2) et le nitrosulfure de fer et de sodium

$$Fe^2S^3(AzO^2)NaS,HO$$

en beaux cristaux, qui paraissent noirs, mais qui donnent des solutions rouges.

Ces corps sont surtout remarquables en ce que les propriétés du fer y sont aussi bien masquées que dans les cyanures, et ce qui montre bien d'ailleurs que le groupement moléculaire y est de même nature, c'est la facilité avec laquelle on passe des nitrosulfures aux nitrocyanures ou inversement par l'échange mutuel du soufre et du cyanogène.

Ainsi la solution du nitrosulfure de fer et de sodium, traitée par le cyanure de mercure donne un précipité de sulfure de mercure et du nitroprussiate de sodium qu'on peut faire cristalliser. Inversement les nitroprussiates, sous l'influence des sulfures alcalins, se transforment à chaud en nitrosulfures. Il se forme sans doute d'autres produits dans ces réactions, à moins que la formule véritable des nitroprussiates et des nitrosulfures ne soit la même, le cyanogène de la première étant remplacé par du soufre dans la seconde.

Azoture de fer.

1120. Le fer ne s'unit pas directement à l'azote, mais lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque sur du fer métallique, chauffé au rouge, ce métal devient cassant et son poids augmente de 12 à 13 0/0 (ce qui correspond à peu près à la formule $AzFe^4$).

M. Fremy a obtenu un azoture de fer en faisant passer un courant d'ammoniaque sur du protochlorure de fer anhydre chauffé au rouge sombre, Il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque et un composé volatil mal connu que l'eau décompose en produisant de l'ammoniaque et de l'oxyde de fer; il reste dans le tube une matière brillante boursouflée et en partie fondue qui est un azoture de fer $AzFe^5$.

L'azoture de fer est moins oxydable que le fer pur, il est attaqué lentement par l'acide azotique, et rapidement au contraire par les acides sulfurique et chlorhydrique avec production de sels ammoniacaux. Lorsqu'on le chauffe légèrement dans un courant d'hydrogène tout l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque et il reste du fer pur.

D'autres chimistes admettent l'existence d'un azoture $AzFe^6$; il est probable en effet qu'il existe plusieurs combinaisons d'azote et de fer.

Phosphures de fer.

1121. Lorsqu'on fait passer un courant de vapeur de phosphore (entraîné par l'hydrogène, sur du fer réduit chauffé au rouge sombre, la combinaison a lieu avec dégagement de lumière et il se produit une masse boursouflée grise, non magnétique de phosphure (Fe^2Ph) qui perd du phos-

phore quand on le chauffe à une plus haute température et qui se transforme finalement en une masse fondue, magnétique, cassante, à laquelle on attribue la formule $PhFe^6$, mais sa composition varie probablement avec la température à laquelle on le chauffe.

Le phosphure de fer se produit toutes les fois que du fer se trouve en présence du charbon et de l'acide phosphorique ; celui-ci pouvant être remplacé par un mélange de phosphate et de silice, il en résulte que la fonte de fer, produite dans le haut-fourneau, avec des minéraux phosphorés ou même avec un coke dont la cendre est phosphatée, devra être plus ou moins phosphorée. Il suffit de traces de phosphore dans cette fonte pour que le fer et l'acier qu'on en retire possèdent la fâcheuse propriété de casser plus facilement à chaud que les produits similaires qui en sont exempts. Le phosphore donne en outre à ces produits plus de dureté et plus de fusibilité.

Siliciure de fer.

1122. Le silicium existe en petite quantité dans tous les fers du commerce mais il ne lui communique pas les propriétés fâcheuses du phosphore. On obtient facilement du fer plus ou moins chargé de silicium, en chauffant ce métal avec un mélange de silice et de charbon.

M. Fremy a obtenu un siliciure de fer cristallisé, en faisant passer un courant de vapeurs de chlorure de silicium sur du fer chauffé au rouge ; une portion du siliciure de fer formé (entraîné par les vapeurs ?) se dépose en octaèdres réguliers très-nets sur les parties relativement froides du tube.

Ce siliciure FeSi, jaune gris, à reflets métalliques est très-dur et insoluble dans les acides. La potasse fondue l'attaque avec dégagement d'hydrogène en donnant du sesquioxyde de fer et du silicate de potasse.

Borure de fer.

1123. M. Fremy a également obtenu un borure de fer cristallisé en faisant passer un courant de chlorure de bore sur du fer cristallisé. Arfvedson en réduisant par l'hydrogène du borate de fer, obtenait un borure, ayant l'aspect de l'argent, très-dur, facilement attaquable par les acides et même par l'eau bouillante.

Carbure de fer.

1124. Le fer fondu dissout du carbone, aussi le fer du commerce en contient toujours un peu (1/2 p. 0/0 environ); l'acier et la fonte en con-

tiennent plus (de 1 à 3 p. 100) et deviennent plus fusibles toutefois. La fonte n'en peut contenir au delà d'une certaine quantité, et quand on essaye de lui en faire dissoudre davantage, elle les laisse déposer par refroidissement sous forme de graphite en lamelles hexagonales (420).

Pour obtenir une combinaison plus carbonée, il faut avoir recours à la décomposition du ferrocyanure sous l'influence d'une température élevée.

$$FeCy^3K^2 = 2KCy + FeC^2 + Az$$

Il reste sous forme de poudre noire, facilement inflammable, que l'on sépare par des lavages à l'eau du cyanure de potassium. Mais il n'est pas absolument démontré qu'il y ait là une combinaison bien définie.

Principaux sels de fer.

Il existe deux séries de sels de fer, les sels de protoxyde et les sels de sesquioxyde. Nous les étudierons simultanément pour les principaux acides.

Sulfate de protoxyde de fer (vitriol vert, couperose verte).

1125. **Préparation.** — Le sulfate de fer s'obtient dans beaucoup de localités, en traitant de la ferraille par de l'acide sulfurique trop étendu pour être concentré avec profit. La dissolution évaporée dans des bassins en plomb et refroidie lentement dans des réservoirs en bois, laisse déposer des cristaux de vitriol vert.

On le prépare également en grillant des pyrites ou des schistes pyriteux et en lessivant la masse qu'on a d'abord laissée s'effleurir à l'air. Le sulfate de fer qui provient de ces opérations peut contenir du cuivre, du zinc, du manganèse, de l'alumine, de la magnésie et de la chaux, qui sont mélangés au fer dans les schistes pyriteux employés ; de toutes ces substances, le cuivre seul peut être nuisible dans quelques emplois du vitriol vert. On l'en débarrasse en faisant bouillir la dissolution de ce sel avec de la limaille de fer ; de cette manière, non-seulement on précipite le cuivre, mais comme la couperose est ordinairement acide et contient en outre du sulfate de sesquioxyde, le fer sature l'excès d'acide, et l'hydrogène dégagé ramène à l'état de protoxyde tout le fer contenu dans la matière.

1126. **Propriétés.** — Le sulfate de protoxyde de fer cristallise à la température ordinaire en prismes rhomboïdaux obliques, d'un vert d'émeraude, etc. Il contient 7 équivalents d'eau d'hydratation comme le

sulfate de magnésie avec lequel il est isomorphe. En évaporant dans le vide une solution de sulfate de fer acidulée, M. Marignac a obtenu d'abord ce sel, puis deux autres hydrates à 5 et à 4 équivalents d'eau qui se déposent ensuite.

Le sulfate de fer a une saveur styptique très-prononcée ; il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, comme le montre le tableau suivant :

100 parties de cristaux de sulfate	se dissolvent à	10°	dans	164	parties d'eau.
—	—	15°	—	143	—
—	—	24°	—	87	—
—	—	43°	—	66	—
—	—	60°	—	58	—
—	—	90°	—	27	—
—	—	100°	—	30	—

Il est à peu près insoluble dans l'alcool.

Sa dissolution dans l'eau, d'un vert pâle, se transforme peu à peu en une solution brun jaunâtre, contenant du sulfate de protoxyde et du sulfate de sesquioxyde, et laisse déposer un sel basique jaune.

A 100°, il perd 6 équivalents d'eau, mais le septième n'est chassé par la chaleur que vers 300°, et le sel devient blanc. Une température plus élevée le décompose en acide sulfureux, acide sulfurique et sesquioxyde de fer (223). Le sulfate de fer, qui s'oxyde rapidement au contact de l'air, est naturellement un réducteur ; on le démontre en versant dans un sel d'or une dissolution de protosulfate de fer ; l'or est immédiatement précipité sous forme de poussière ténue.

1127. **Usages.** — Le sulfate de fer sert à préparer l'encre ; on l'emploie dans la teinture, soit pour teindre en noir, en olive, en gris, en violet, soit pour préparer la cuve à indigo. Il sert également à la préparation du bleu de Prusse, de l'acide de Saxe, du colcothar, à précipiter la poudre d'or qu'on emploie dans la peinture sur porcelaine, etc.

1128. **Combinaisons du sulfate ferreux.** — Il donne avec les sulfates alcalins des sels doubles, isomorphes avec les sulfates magnésiens, et contenant comme eux 6 équivalents d'eau. Tels sont les sulfates de fer et de potasse $KO,SO^3 + FeO,SO^3 + 6HO$, de soude $NaO,SO^3 + FeO,SO^3 + 6HO$, d'ammoniaque $AzH^4O,SO^3 + FeO,SO^3 + 6HO$. Ce dernier sel n'est pas précipité par l'ammoniaque, le protoxyde de fer se comportant comme la magnésie.

Il se combine aussi au bioxyde d'azote (130). Lorsqu'on chauffe cette combinaison, il se dégage du protoxyde d'azote et il se forme un sel de sesquioxyde. Traitée à chaud par un alcali, elle donne un dégagement

d'ammoniaque avec un précipité de sesquioxyde de fer, de l'eau se trouve donc décomposée dans ces circonstances. Lorsqu'on ajoute de l'alcool anhydre, bien privé d'air, à cette dissolution, jusqu'à ce que le trouble produit dans la liqueur soit permanent, on obtient par le refroidissement de petits cristaux bruns, avides d'eau et d'oxygène.

Sulfates de sesquioxyde de fer.

1129. Le sulfate de protoxyde ne forme pas de sel basique ; il n'en est pas de même du sulfate ferrique qui donne naissance à plusieurs sels basiques. L'un d'eux $Fe^2O^3,2SO^3$ se précipite pendant l'oxydation de la solution du sulfate vert. Les autres ont peu d'intérêt.

Le sulfate neutre de sesquioxyde se prépare ordinairement en dissolvant dans l'eau le sulfate de protoxyde et le suroxydant par un léger excès d'acide azotique. On évapore après avoir ajouté de l'acide sulfurique ; il reste un résidu blanc jaunâtre que l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique. On reprend ensuite par l'eau, et l'on obtient une dissolution rouge orangé de sulfate de sesquioxyde ($Fe^2O^3,3SO^3+Aq$) qu'il est difficile de faire cristalliser.

Il existe un sulfate ferrique neutre dans la nature. Il forme une couche puissante dans la province de Coquimbo, au Chili ; il y est tantôt en masse à grains fins, tantôt nettement cristallisé en prismes hexagonaux, incolores, avec 5 équivalents d'eau. Il ne contient qu'une quantité insignifiante de sulfates de chaux, d'alumine et de magnésie.

L'évaporation de l'acide sulfurique du commerce laisse déposer du sulfate ferrique anhydre peu coloré.

1130. **Aluns de fer.** — Parmi les combinaisons du sulfate ferrique, les plus intéressantes sont les aluns de fer à base de potasse et d'ammoniaque, isomorphes des aluns ordinaires et qui ne s'en distinguent pas par l'aspect extérieur. Il faut traiter la dissolution de ces sels par l'ammoniaque ou par le sulfhydrate d'ammoniaque et mettre ainsi en évidence la couleur du sesquioxyde de fer ou du sulfure pour les reconnaître. Cependant l'alun de fer à base de potasse est souvent un peu rose. On les obtient en abandonnant à l'évaporation spontanée un mélange à proportions convenables des deux sulfates avec un peu d'acide sulfurique. L'alun de fer se décompose partiellement dans l'eau pure quand on le chauffe vers 80° ou 100°. Il donne alors de l'acide sulfurique libre, du sulfate neutre de sesquioxyde et un sulfate double basique

$$2\,(KO,SO^3)+Fe^2O^3,2SO^3,$$

que l'on peut aussi obtenir, par l'action ménagée de la potasse sur le sulfate de sesquioxyde neutre, en petits cristaux hexagonaux brunâtres. C'est probablement à la production de ce sel que certains échantillons d'alun de fer doivent de brunir à la chaleur de la main; ceux qui ne subissent pas ce changement contiennent probablement un peu d'acide sulfurique interposé.

Azotates de fer.

1131. **Azotate ferreux.** — On connaît un azotate de protoxyde de fer que l'on obtient en dissolvant dans l'acide azotique étendu et froid, du sulfure de fer hydraté. Il se dégage de l'acide sulfhydrique et l'on obtient une dissolution bleu vert qui donne des cristaux vert pâle très-solubles dans l'eau quand on l'évapore dans le vide. La dissolution de ce sel se décompose vers 100° en bioxyde d'azote et azotate basique de sesquioxyde de fer qui se précipite.

1132. **Azotate ferrique.** — Si l'on attaque à froid de la limaille de fer par l'acide azotique étendu (bien pur) (D = 1,034), la dissolution a lieu sans dégagement de gaz, mais il se produit alors de l'azotate d'ammoniaque, de l'azotate de protoxyde de fer et de l'azotate de sesquioxyde. Si l'on opère à chaud avec de l'acide à 1,332, il ne se forme que de l'azotate de sesquioxyde. La dissolution de ce sel est brune, mais par refroidissement elle fournit des cristaux incolores qui contiennent 18 équivalents d'eau. Les dissolutions sursaturées de ce sel laissent déposer un hydrate à 12 équivalents d'eau.

L'azotate ferrique est employé comme mordant en teinture. Il donne naissance à un grand nombre de sels basiques.

Phosphates de protoxyde de fer.

1133. *Phosphate ferreux tribasique* ($3FeO,PhO^5 + Aq$). Lorsqu'on précipite un sel ferreux par le phosphate de soude ordinaire, on obtient un précipité blanc gélatineux qui s'oxyde au contact de l'air en devenant bleu, c'est le phosphate tribasique hydraté. En laissant ce précipité au contact d'un excès de phosphate de soude, dans un vase bien fermé, à la température ordinaire, il se transforme peu à peu en petits cristaux mamelonnés contenant 8 équivalents d'eau et qui ont la forme et la composition de la *vivianite* (phosphate naturel de fer). Ces cristaux incolores deviennent bleus au contact de l'air comme les cristaux naturels. (H. Debray.)

Le phosphate tribasique de fer est insoluble dans l'eau pure, mais il est un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique et surtout d'acide acétique ; mais la présence de l'acétate d'ammoniaque le rend moins soluble.

1134. **Autres phosphates.** — On connaît aussi un phosphate $2FeO, HO, PhO^5 + HO$ que l'on obtient en petites aiguilles blanches, quand on fait bouillir de l'acide phosphorique avec de la limaille de fer ou du sulfate ferreux avec le phosphate magnésien $2MgO, HO, PhO^5 + 14HO$. Ce sel bleuit également à l'air. On connaît aussi un phosphate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque $2FeO, AzH^4O, PhO^5 + 2HO$, analogue au phosphate ammoniaco-magnésien, un chlorophosphate ferreux isomorphe avec la wagnerite $3FeO, PhO^5 + FeCl$. (H. Sainte-Claire Deville et Caron.)

Phosphates de sesquioxyde de fer.

1135. Le phosphate qui se précipite quand on mélange un phosphate alcalin à du sesquichlorure de fer a pour formule $Fe^2O^3, PhO^5 + 4HO$. On obtient le même phosphate en mamelons cristallins blancs par l'action de l'air sur la dissolution du fer dans l'acide phosphorique en excès. (H. Debray.)

Ce phosphate précipité est blanc, insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans le carbonate d'ammoniaque, et dans l'ammoniaque surtout quand il est mélangé de phosphate d'ammoniaque. Il est très-soluble dans les acides azotique, chlorhydrique, tartrique et citrique. C'est sur cette dernière propriété qu'est fondé le procédé de dosage de l'acide phosphorique des phosphates naturels (979).

Le phosphate $Fe^2O^3, 3PhO^5$ est peu connu. Winckler, en laissant digérer pendant longtemps un phosphate basique avec un excès d'acide phosphorique, a obtenu des cristaux cubiques, légèrement roses ($Fe^2O^3, 3PhO^5 + 8HO$), insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque caustique avec une coloration jaune brun. C'est cette solution qui se produit quand l'ammoniaque et le phosphate d'ammoniaque se trouvent en présence d'un phosphate basique de fer. La précipitation du fer par l'acide phosphorique ne sera donc complète en présence de l'ammoniaque que si l'oxyde de fer est en grand excès. C'est un fait important à noter en analyse.

Il existe plusieurs phosphates ferriques basiques, mais ils ont peu d'intérêt.

Arséniates de fer.

1136. On rencontre dans la nature plusieurs arséniates de fer; les principaux sont le *scorodite* $Fe^2O^3,AsO^5 + 4HO$ que l'on trouve en cristaux verdâtres, transparents (prismes droits rhomboïdaux), et le *würfelerz* qui est un arséniate de protoxyde et de sesquioxyde hydraté, cristallisé en cubes opaques d'un vert foncé.

Les arséniates alcalins précipitent des sels ferreux, un arséniate blanc ($2FeO,HO,AsO^5 + Aq$) qui s'altère rapidement à l'air en devenant vert et se transformant en arséniate ferrosoferrique. Il se dissout en petite quantité dans l'ammoniaque en donnant une liqueur colorée en vert.

On obtient l'arséniate de sesquioxyde de fer en précipitant une solution ferrique par un arséniate additionné d'ammoniaque. Il faut que l'oxyde soit en excès pour que l'arséniate ne se dissolve pas dans l'ammoniaque en donnant un liquide rouge. Ce phénomène, plus intense que pour le phosphate de fer, est dû à la même cause, c'est-à-dire à la solubilité du sel neutre dans l'ammoniaque.

L'arséniate de fer $Fe^2O^3,AsO^5 + Aq$, obtenu en dissolvant dans l'acide azotique l'arséniate ferreux et précipitant par l'ammoniaque, n'éprouve pas d'altération de la part de ce corps.

On peut séparer le fer des acides phosphorique et arsénique en ajoutant une solution ammoniacale de citrate de magnésie dans la dissolution nitrique de ces composés. Il se forme alors un précipité de phosphate ou d'arséniate ammoniaco-magnésien. On peut aussi les faire digérer avec du sulfhydrate d'ammoniaque qui les transforme en sulfure de fer noir, insoluble dans un excès de sulfhydrate, l'acide phosphorique reste dans la liqueur, ainsi que l'acide arsénique qui s'y transforme en sulfacide AsS^5.

Carbonates de fer.

1137. Le carbonate naturel, FeO,CO^2, cristallise en rhomboèdres, comme le spath d'Islande; de là le nom de fer spathique qu'il porte communément. Il est ordinairement mélangé à des carbonates isomorphes de chaux, de magnésie. Ses cristaux sont souvent jaunes, mais parfois bruns et noirs. Il est fréquemment en dissolution dans les eaux minérales qui contiennent en dissolution de l'acide carbonique. Celui qu'on prépare en précipitant une dissolution de sel de protoxyde par le carbonate de soude est une poudre blanche, qui se transforme rapidement au contact de l'air en sesquioxyde de fer hydraté.

Ce carbonate, abondant dans le terrain houiller, est le principal minerai de fer de l'Angleterre.

On ne connaît pas de carbonate de sesquioxyde de fer, toutefois on obtient des liqueurs rouges que l'ébullition ne décompose pas, quand on verse un sel de peroxyde de fer dans un excès de bicarbonate de potasse ou de soude; on peut aussi bien les envisager comme des dissolutions d'oxyde dans les bicarbonates.

Le fer métallique qui est soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique se dissout aussi dans les bicarbonates alcalins en solution concentrée, avec dégagement d'hydrogène. La dissolution jaunit rapidement à l'air, probablement par suite de la destruction du carbonate de fer qui s'est formé d'abord; on retombe alors sur les liqueurs précédentes.

1138. **Autres sels de fer.** — Les borates de fer ont peu d'intérêt; les silicates sont plus importants, à cause du rôle qu'ils jouent dans la métallurgie du fer; nous renvoyons l'étude de leurs propriétés à ce chapitre.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE DE FER.

1139. Les sels de protoxyde de fer ont une saveur styptique (celle de l'encre). Lorsqu'ils sont hydratés, leur couleur est verdâtre. On les reconnaît à l'aide des réactifs suivants :

Potasse et ammoniaque. — Précipité blanc verdâtre, insoluble dans un excès de réactif, qui se transforme à l'air, d'abord en hydrate vert d'oxyde intermédiaire Fe^3O^4 et ensuite en sesquioxyde de fer hydraté couleur de rouille. Toutefois, l'ammoniaque ne précipite pas le protoxyde de fer en présence d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque (caractère des sels magnésiens).

Carbonates alcalins. — Précipité blanc, verdissant à l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, devenant bleu à l'air à la longue. Le chlore produit immédiatement cet effet.

Cyanoferride de potassium. — Précipité bleu.

Chlorure d'or. — Précipité d'or métallique.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité avec les sels des acides minéraux. Précipité noir quand on ajoute de l'acétate de soude.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

CARACTÈRES DES SELS DE SESQUIOXYDE DE FER.

1140. Les dissolutions de ces sels sont colorées en jaune, elles sont toujours acides au papier de tournesol.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité brun de sesquioxyde de fer hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Même précipité avec dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité de bleu de Prusse.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité. Coloration brun verdâtre.

Sulfocyanure de potassium. — Coloration d'un rouge intense (773).

Tannin. — Précipité noir bleu (encre).

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir qui donne une liqueur verte avec un grand excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité blanc laiteux de soufre. Le sel est ramené à l'état de sel de protoxyde.

La présence des matières organiques empêche la précipitation des sels de fer par les réactifs précédents, excepté le sulfhydrate. Dans ce cas on calcine le mélange pour détruire la matière organique et l'on reprend par l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE XI

MANGANÈSE

MANGANÈSE, Mn = 27,50

Le manganèse naturel (bioxyde de manganèse naturel) est employé depuis fort longtemps dans les verreries sous le nom de *savon des verriers*, à cause de sa propriété de blanchir le verre (coloré par le fer). Mais on ignorait sa véritable nature jusqu'à Bergman et Scheele. Ce dernier surtout démontra en 1774 que ce corps était l'oxyde d'un métal particulier. Cette découverte a un intérêt historique tout particulier. Scheele découvrit en même temps la baryte, associée aux minerais qu'il étudiait, et le chlore comme produit de la réaction de l'acide chlorhydrique sur ce même minerai.

1141. **Préparation.**—On calcine du bioxyde de manganèse pur (1147), pour le transformer d'abord en oxyde magnétique, que l'on mélange avec une quantité de charbon de sucre un peu inférieure à celle qui produirait la réduction totale de l'oxyde. Ce mélange, chauffé dans un double creuset de chaux à un violent feu de forge, donne un culot métallique recouvert d'une scorie rougeâtre de manganate de chaux. Le métal ainsi préparé ne contient évidemment pas de carbone, ni d'oxyde ; car la chaux enlève l'oxyde et le transforme en manganate.

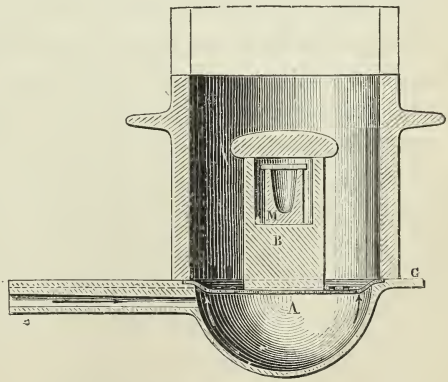


Fig. 160.

L'appareil dans lequel on chauffe ce mélange, servant aussi à la fu-

sion du chrome, du nickel et du cobalt, mérite une description spéciale.

On place sur une forge portative, munie d'un bon soufflet, un manchon ou cylindre en terre réfractaire de 12 centimètres de diamètre intérieur environ (*fig.* 160); sur une grille percée de petits trous qui ferme la cavité A de la forge, on place un creuset B en chaux réfractaire; dans l'intérieur du creuset, on en met un second qui contient la matière à fondre. Le creuset extérieur, épais, est destiné à protéger l'intérieur contre l'action de la scorie formée dans la combustion du charbon. On chauffe le double creuset, lentement d'abord, avec du charbon de bois, et quand il est au rouge, on remplit le manchon d'escarbilles, bien dépouillées de mâchefer (ou du charbon de cornues), et l'on fait arriver sous la grille un courant d'air actif. L'échauffement maximum se produit à 2 ou 3 centimètres de la grille et se maintient jusqu'à une hauteur de 7 ou 8 centimètres. C'est dans cette zone que doit se trouver la matière à fondre; une heure de chauffe suffit amplement à la fusion des matières qui ne sont pas plus réfractaires que le platine ou le quartz. M. Henri Sainte-Claire Deville, à qui l'on doit cette disposition, a pu, de cette manière, fondre ces deux substances et même volatiliser le platine. Mais le molybdène, le tungstène et l'iridium ne peuvent être fondus dans cet appareil.

Brunner en décomposant du fluorure de manganèse par le sodium dans un creuset en terre, a obtenu un culot d'un métal plus fusible que le précédent. Ce n'est pas du manganèse pur, mais bien un siliciure de ce métal qui contient de 1 à 6 p. 100 de silicium, suivant que le creuset a été plus ou moins attaqué par le sodium.

M. Fremy a obtenu du manganèse cristallin en réduisant le chlorure par de la vapeur de sodium, et M. Bunsen en décomposant par la pile une solution concentrée de chlorure de manganèse.

1142. **Propriétés.** — Le manganèse est un métal d'un gris blanchâtre, peu brillant, dur et cassant. Sa densité est 7 environ; il est presque aussi infusible que le platine. Il s'oxyde facilement à l'air et dans l'eau bouillante, en dégageant de l'hydrogène, et se délite en une poudre noir verdâtre, mélange d'oxyde et de métal non altéré.

OXYDES.

Nous avons énuméré les divers oxydes du manganèse et fait ressortir leurs analogies.

Protoxyde, MnO.

1143. **Préparation et propriétés.** — On le prépare en réduisant par l'hydrogène un oxyde supérieur de manganèse; on obtient ainsi une poudre verte, qui cristallise en octaèdres réguliers d'une belle nuance verte, quand on la soumet à l'action d'un faible courant d'acide chlorhydrique à la température du rouge (H. Sainte-Claire Deville).

En versant un alcali sur un sel de protoxyde de manganèse, on obtient un précipité blanc de protoxyde hydraté, qui se transforme rapidement, au contact de l'air, en sesquioxyde hydraté de couleur brune, très-voisine de celle de la rouille.

Le protoxyde de manganèse anhydre brûle quand on le chauffe au contact de l'air, et se transforme en oxyde salin, Mn^3O^4. La facilité avec laquelle il absorbe l'oxygène permet de l'employer commodément pour la préparation de l'azote. Ce protoxyde n'existe dans la nature que combiné à l'acide silicique et à l'acide carbonique.

Sesquioxyde, Mn^2O^3.

1144. **État naturel et propriétés.** — Cet oxyde, assez abondant dans la nature, est difficile à préparer à l'état de pureté. On l'obtient comme résultat de l'oxydation à l'air du protoxyde hydraté, ou en faisant passer du chlore dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de manganèse en excès. On enlève le carbonate non altéré par l'acide sulfurique faible. Un excès de chlore transformerait toute la matière en hydrate de bioxyde.

Le sesquioxyde est peu stable, la plupart des acides le détruisent, mais on peut le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, avec lequel il donne un sulfate rouge de manganèse, employé à produire des phénomènes d'oxydation. Fondu avec le sel de phosphore (métaphosphate de soude) ou le borax, il donne une belle coloration bleu améthyste.

L'oxyde naturel anhydre cristallisé est connu sous le nom de *braunite;* il existe également un hydrate cristallisé, auquel on a donné le nom d'*acerdèse* (peu profitable), pour indiquer que cette substance n'est susceptible de donner par la calcination que fort peu d'oxygène, ou peu de chlore quand on la traite par l'acide chlorhydrique.

L'oxyde salin MnO,Mn^2O^3 ou Mn^3O^4 existe aussi dans la nature; on le trouve en cristaux octaédriques, appartenant au système du prisme droit à base carrée. Leur poussière est rouge comme celle de l'oxyde amorphe; de là le nom d'oxyde rouge de manganèse qu'on lui donne

parfois. Nous rappellerons qu'il prend naissance quand on calcine le bioxyde de manganèse ou quand on chauffe le protoxyde à l'air.

Bioxyde, MnO^2.

1145. **État naturel.** — C'est le plus important des oxydes de manganèse; il est abondant dans la nature, et nous fournit le seul moyen de nous procurer du chlore à bon marché.

L'oxyde naturel (pyrolusite) cristallise en prismes rhomboïdaux droits de couleur gris d'acier, la couleur de leur poussière est noire. Le plus souvent il est en masses cristallines, mélangées de silice, de calcaire, de baryte et de sesquioxyde de fer et de manganèse; ces diverses matières diminuent la quantité de chlore donnée par le bioxyde et augmentent en pure perte la proportion d'acide employée, puisqu'une partie de cet acide est employée à saturer le calcaire, la baryte, etc., sans dégagement correspondant de chlore. Il est donc important, dans la pratique, de pouvoir déterminer rapidement la quantité de chlore que peut fournir un poids donné de manganèse du commerce.

1146. **Essai des manganèses.** — On prend dans une certaine masse de bioxyde de manganèse et en divers points un certain nombre de morceaux, afin que leur ensemble représente assez exactement la composition de la masse entière. On les pulvérise et l'on prend $3^g,98$ de cette poudre pour en faire l'essai. On sait que $3^g,98$ de bioxyde de manganèse *pur*, traités par l'acide chlorhydrique, donnent 1 litre de chlore; si donc

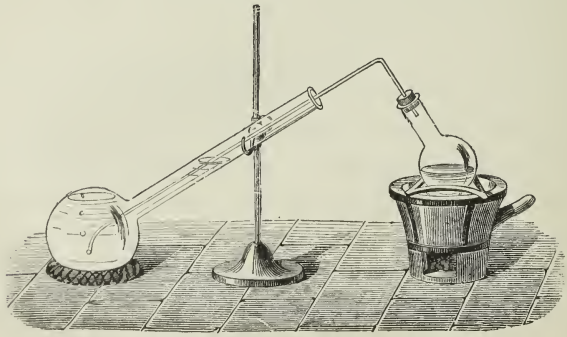


Fig. 161.

on détermine le volume de chlore dégagé par ce poids de manganèse à essayer, et que l'on trouve, par exemple, $0^{lit},7$, on en conclura que ce manganèse ne contient que 70 pour 100 de bioxyde de manganèse ou, plus exactement, que la composition de 100 kilogrammes de cette ma-

tière est telle, que la quantité de chlore qu'elle peut fournir est la même que celle donnée par 70 kilogrammes de bioxyde pur. Le volume du chlore dégagé par les $3^g,98$ de manganèse essayé se détermine facilement de la manière suivante :

On introduit le manganèse dans un petit ballon de 50 centimètres cubes, muni d'un tube abducteur qui vient déboucher au fond d'un ballon à long col de 3/4 de litre environ (*fig.* 161), contenant une dissolution étendue de potasse ou de soude. On verse 20 à 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique du commerce dans le ballon, que l'on ferme rapidement ; l'effervescence causée par le dégagement de l'acide carbonique ayant cessé, on chauffe légèrement le ballon pour activer le dégagement du chlore, que la dissolution de potasse absorbe en donnant de l'hypochlorite de potasse et du chlorure de potassium (586). L'opération est terminée quand on ne voit plus de vapeur verdâtre dans le ballon et que le liquide restant a pris la teinte brunâtre des sels de peroxyde de fer. On retire alors le ballon et son tube abducteur, et l'on verse la dissolution alcaline dans un vase de 1 litre de capacité, on achève de le remplir exactement avec les eaux de lavage du ballon. Il ne reste plus qu'à déterminer le titre chlorométrique de cette liqueur. Cette opération s'effectue exactement de la même manière que l'essai des chlorures de chaux du commerce (960) ; il faut seulement prendre la précaution de maintenir l'acidité de la dissolution d'acide arsénieux, parce que les alcalis décolorent partiellement l'indigo ; leur présence troublerait donc la marche de l'opération. Ce mode d'essai, imaginé par Gay-Lussac, est préférable à tous ceux qu'on a proposés dans le même but, parce qu'il donne immédiatement la quantité de chlore que l'on peut produire avec le manganèse, dont cette production est le principal usage[1].

1147. **Préparation du bioxyde de manganèse pur.** — On calcine au rouge, dans un creuset de terre, un mélange de bioxyde de manganèse du commerce et de chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on reprend par l'eau le résidu contenant du chlorure de manganèse, des chlorures de magnésium, de calcium et des autres métaux alcalino-terreux ; on ajoute

[1] En Angleterre on se sert d'un autre procédé dont nous indiquerons seulement le principe. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide oxalique avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique ; il se dégage de l'acide carbonique qui sort de l'appareil après avoir traversé de l'acide sulfurique qui le dessèche. La perte de poids de l'appareil représente donc l'acide carbonique formé, comme un gramme de bioxyde de manganèse pur fournit un gramme d'acide carbonique, on a immédiatement le titre du manganèse. Il faut toutefois, pour rendre l'opération exacte, tenir compte du carbonate existant dans le minerai de manganèse, ce qui nécessite deux opérations. L'oxyde finement pulvérisé est toujours desséché à 100°.

de l'acide azotique à la dissolution et l'on fait bouillir dans un ballon de verre ou de porcelaine. On continue jusqu'au moment où la liqueur, rendue fortement acide par l'acide azotique, ne précipite plus par l'azotate d'argent. A ce moment, les chlorures ont été transformés en azotates. On évapore alors à siccité dans une capsule de platine, et l'on calcine pour transformer l'azotate de manganèse en bioxyde ; on n'a pas à craindre de trop chauffer, car, en reprenant par l'acide azotique concentré et chaud, on transforme en azotates les oxydes qui auraient pu se former, excepté le bioxyde de manganèse, qu'on lave à l'eau distillée.

Ce bioxyde peut alors servir à préparer le manganèse (1141), ou tous les autres produits de ce métal, dans un état de pureté absolue.

ACIDES DU MANGANÈSE.

1148. Si l'on fond ensemble parties égales d'hydrate de potasse et de bioxyde de manganèse finement pulvérisé, on obtient une masse noire, composée de manganate de potasse et de sesquioxyde de manganèse,

$$3MnO^2 + KO,HO = MnO^3,KO + Mn^2O^3 + HO$$

en traitant la masse par l'eau, on dissout le manganate, et la liqueur verte décantée et évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique donne des cristaux de manganate de potasse KO,MnO^3, isomorphes de ceux du sulfate de potasse, KO,SO^3.

On obtient plus de manganate en chauffant le mélange au contact de l'air, qui fournit de l'oxygène, ou mieux en faisant passer un courant d'oxygène sur un mélange intime et bien desséché de bioxyde de manganèse et d'hydrate de potasse (Bechamp). On mélange 10 parties de bioxyde finement pulvérisé avec 12 parties de potasse dissoute dans aussi peu d'eau que possible ; on dessèche le mélange dans un vase de tôle et on l'introduit dans une cornue tubulée. L'oxygène arrive par la tubulure qui plonge jusqu'au fond de la cornue et, lorsque l'absorption, qui est très-facile, est terminée, il se dégage par un long tube abducteur adapté au col de la cornue et qui plonge dans le mercure. Il est bien évident qu'un mélange de manganèse, de potasse et d'un corps oxydant tel que l'azotate ou le chlorate, fortement chauffé, donnerait aussi du manganate vert.

La dissolution de manganate, étendue de beaucoup d'eau, passe rapidement au bleu, au violet et au rouge pourpre ; elle contient alors de l'hypermanganate de potasse ; les liqueurs concentrées traitées par les

acides prennent rapidement cette dernière couleur ; elles reviennent à leur couleur primitive quand on ajoute de la potasse. Ces phénomènes, qui ont fait donner au manganate de potasse le nom de *caméléon minéral*, sont faciles à expliquer.

Le manganate vert de potasse, KO,MnO^3, n'est stable qu'en présence d'un excès d'alcali assez concentré, et quand il se trouve en présence de corps capables de le saturer, il se transforme en hypermanganate rouge de potasse, KO,Mn^2O^7, plus stable que le manganate vert, en absorbant de l'oxygène ou en se dédoublant en acide hypermanganique et oxyde inférieur. Une grande quantité d'eau ajoutée à la dissolution de manganate vert produit rapidement la coloration rouge, parce qu'elle contient toujours en dissolution assez d'oxygène pour transformer l'acide manganique en acide hypermanganique, et que l'acide carbonique dissous ou celui de l'air en contact avec la dissolution s'empare de la moitié de la potasse du sel.

Il n'est même point indispensable que l'acide carbonique intervienne, si la liqueur est suffisamment étendue.

$$2(KO,MnO^3) + HO + O = KO,HO + KO,Mn^2O^7.$$

Lorsqu'on met la dissolution verte en contact avec un acide (en y faisant passer un courant d'acide carbonique, par exemple), celui-ci s'empare de la moitié de la base, et l'acide manganique, très-instable dans ces conditions, se dédouble en acide hypermanganique plus oxydé que lui et en oxyde inférieur de manganèse (bioxyde hydraté).

Enfin, si l'on ajoute de la potasse à une dissolution d'hypermanganate rouge, la liqueur redevient verte, parce que la potasse apporte avec elle assez de matières oxydables (matières organiques, cyanures ou azotites) pour que l'acide hypermanganique puisse perdre un équivalent d'oxygène :

$$KO,Mn^2O^7 + KO = 2(KO,MnO^3) + O.$$

On obtient facilement l'hypermanganate de potasse cristallisé, en faisant passer un courant d'acide carbonique jusqu'à refus dans la dissolution de manganate vert obtenue comme on l'a dit plus haut ; on filtre ensuite la liqueur sur de l'amiante (le papier et les matières organiques détruisant avec rapidité l'hypermanganate) et l'on évapore doucement la liqueur filtrée, qui laisse déposer par refroidissement, quand elle est concentrée, de beaux cristaux rouge foncé d'hypermanganate de potasse, isomorphes de ceux de perchlorate. Leur dissolution est employée pour

produire des phénomènes d'oxydation. On a pu isoler l'acide hypermanganique, mais l'acide manganique ne peut être retiré de ses sels.

Chlorure de manganèse, MnCl.

1149. **Préparation.** — On l'obtiendra absolument pur en dissolvant le bioxyde de manganèse pur (1147) dans l'acide chlorhydrique. On peut aussi purifier le chlorure de manganèse qui reste comme résidu de la préparation du chlore.

Ce résidu contient des chlorures de calcium, de baryum, de magnésium, de fer, d'alumine, de la silice, et le plus souvent des chlorures de cobalt et de nickel, de cuivre et de plomb avec un excès d'acide chlorhydrique. On fait passer dans la dissolution étendue un courant d'acide sulfhydrique pour précipiter le cuivre et le plomb, puis on ajoute peu à peu du sulfhydrate d'ammoniaque[1] qui précipite à l'état de sulfures noirs le fer, le nickel et le cobalt, ainsi que l'alumine et la silice, jusqu'au moment où le précipité prend, d'une manière persistante, la teinte couleur de chair du sulfure de manganèse. A ce moment il ne reste plus en dissolution que le manganèse et les terres. On se contente alors le plus souvent de précipiter par le carbonate de soude, ce qui donne nécessairement un carbonate impur, que l'on transforme ensuite en chlorure ou en tout autre sel de manganèse, que l'on peut purifier par des cristallisations successives. Il vaut mieux précipiter le manganèse à l'état de sulfure qu'on lave avec soin et que l'on redissout ensuite dans l'acide chlorhydrique.

1150. **Propriétés.** — Il cristallise en tables carrées, rosées, qui contiennent 4 équivalents d'eau. Il est très-soluble dans l'eau, qui en dissout une quantité croissante jusqu'à 62° ; à partir de ce point sa solubilité diminue :

A 10°,	100 parties d'eau	dissolvent	38 p.	de chlorure anhydre.
A 65°	—	—	55	—

L'alcool dissout une certaine quantité de chlorure de manganèse et forme avec lui une combinaison incolore, cristallisée, qui a pour formule :

$$MnCl + 2C^4H^6O^2.$$

A 100°, le chlorure de manganèse a perdu toute son eau ; au rouge il

[1] En saturant la liqueur par un lait de chaux si elle est trop fortement acide.

fond sans décomposition s'il est chauffé à l'abri du contact de l'air ou mieux dans un courant d'acide chlorhydrique.

Comme le chlorure de magnésium, il forme avec le chlorure d'ammonium un sel double,

$$MnCl + AzH^4Cl,$$

que l'ammoniaque ne précipite pas.

1151. **Utilisation des résidus de manganèse.** — Le chlorure de manganèse a peu d'usages, il sert dans la teinture pour produire la couleur *solitaire;* les résidus de la préparation du chlore deviennent donc très-encombrants pour les usines de produits chimiques, qui ne peuvent pas s'en débarrasser en les jetant dans les rivières. Nous avons vu comment M. Kuhlmann les utilise pour la préparation des sels de baryte (940). A Dieuze, on décompose ces chlorures, saturés d'abord par la chaux, par le mélange de sulfures et d'hyposulfites que donne l'oxydation à l'air des marcs de soude. Il se forme du sulfure de manganèse mélangé de soufre, que l'on grille comme les pyrites pour en obtenir de l'acide sulfureux. Il reste un résidu d'oxyde et de sulfate de manganèse, qu'on mélange avec de l'azotate de soude. En chauffant ce mélange on obtient des vapeurs nitreuses que l'on envoie dans les chambres de plomb, du sulfate de soude et de l'oxyde de manganèse, faciles à séparer par des lavages pour les livrer au commerce. L'oxyde de manganèse est livré aux verreries.

On a essayé divers procédés pour régénérer le bioxyde de manganèse des résidus de chlore, sans beaucoup de succès; cependant quelques usines d'Angleterre utilisent pour cette révivification deux procédés dont nous ferons connaître le principe.

1° *Procédé de Dunlop.* — Les résidus recueillis dans un grand réservoir, et convenablement clarifiés par le repos, sont saturés par du carbonate de chaux qui précipite le peroxyde de fer, la silice et l'alumine.

Le mélange de chlorure de manganèse et de calcium, bien éclairci, est introduit dans de grandes chaudières avec de la craie, où on le soumet à l'action d'une température élevée (correspondant à 3 ou 4 atmosphères de pression). Des agitateurs spéciaux remuent constamment le mélange. Au bout de quelques heures, tout le manganèse est transformé en carbonate de manganèse, qu'on lave pour le séparer du chlorure de calcium, et qu'on calcine ensuite vers 300°. Il se forme un oxyde de manganèse inférieur au bioxyde, qui ne correspond d'ordinaire qu'à 60 ou 70 p. 100 de ce dernier.

Ce procédé a l'inconvénient d'exiger des appareils coûteux et une grande dépense de combustible.

2° *Procédé de Walter Weldon.* — On précipite le chlorure de manganèse par un excès de chaux, et l'on oxyde le mélange de protoxyde de manganèse et de chaux, maintenu à 50 ou 60°, par un courant d'air; il se forme alors, non plus du sesquioxyde, mais bien une combinaison de chaux et d'oxydes supérieurs du manganèse, correspondant à peu près à la formule CaO,MnO^2. Ce produit est une poudre noire, très-divisée, qui se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et le sature presque totalement, ce qui n'a pas lieu avec les oxydes naturels. Il en résulte une véritable économie dans l'emploi dans l'acide chlorhydrique.

Sesquichlorure et bichlorure de manganèse.

1152. En dissolvant le sesquioxyde de manganèse hydraté dans l'acide chlorhydrique, il se forme une liqueur brunâtre qui répand l'odeur du chlore et qu'une faible élévation de température transforme en chlorure manganeux. Il est probable qu'il se produit dans cette circonstance un sesquichlorure peu stable.

Nicklès a même obtenu un bichlorure de manganèse en combinaison avec l'éther, en faisant arriver un courant de gaz chlorhydrique sec dans l'éther tenant en suspension du bioxyde de manganèse, et refroidi à zéro. C'est un produit vert, soluble dans l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone, très-peu stable.

AUTRES COMPOSÉS BINAIRES.

Le *bromure* et l'*iodure manganeux* sont très-solubles; ils cristallisent comme le chlorure avec 4 équivalents d'eau.

Le *fluorure de manganèse* est soluble; il cristallise en petits cristaux de couleur améthyste, quand on évapore une dissolution acide de carbonate de manganèse dans l'acide fluorhydrique. Sa combinaison avec le fluorure de silicium ($MnFl,SiFl^2 + 6HO$) est très-soluble, on l'obtient en longs prismes hexagonaux ou en cristaux rhomboédriques.

1153. **Sulfure de manganèse.** — On obtient le protosulfure de manganèse anhydre en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique sur l'oxyde ou bien en calcinant un mélange de soufre et de bioxyde de manganèse. On obtient une masse fondue, d'un gris d'acier, à cassure cristalline et donnant une poudre d'un gris vert. Le protosulfure hydraté

s'obtient en précipitant les sels de protoxyde de manganèse par un sulfure alcalin. C'est un précipité couleur de chair, qui se colore rapidement en brun à l'air. Il est facilement soluble dans les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; il précipite facilement de leurs dissolutions le fer, le nickel, le cobalt, le plomb, le cuivre, l'argent, probablement parce qu'il est peu soluble dans l'eau contenant de l'acide sulfhydrique. Quand on le chauffe en vases clos, il perd de l'eau et devient vert; on peut d'ailleurs obtenir une modification verte de protosulfure de manganèse en précipitant par le sulfhydrate d'ammoniaque une solution bouillante d'oxalate ammoniaco-manganeux; le sulfhydrate d'ammoniaque, en grand excès, transforme aussi peu à peu le sulfure rose en sulfure vert hydraté.

Il est important de noter que la précipitation du sulfure de manganèse, comme celle du sulfure de fer, est empêchée, ou rendue incomplète par la présence des acides oxalique, tartrique et citrique et des sels ammoniacaux en grand excès.

M. Wöhler a obtenu des combinaisons, peu solubles et très-oxydables du sulfure de manganèse avec les sulfures alcalins, en calcinant un mélange de sulfate de manganèse sec avec du charbon, un carbonate alcalin et un excès de soufre; on reprend par l'eau bouillante et il reste une poudre cristalline rouge, de l'un des deux sulfures

$$3MnS,KS \quad \text{et} \quad 3MnS,NaS.$$

De Sénarmont, en chauffant à 180°, en tubes clos, un sel de manganèse avec un polysulfure alcalin, a obtenu une poudre rouge brique de bisulfure de manganèse MnS^2. Il existe dans la nature, on le connaît sous le nom de *hauérite*.

La réduction du sulfate de manganèse par l'hydrogène, donne une poudre verte d'oxysulfure Mn^2OS.

Il existe des *phosphures* et des *siliciures* fusibles de manganèse que l'on obtient comme ceux du fer.

Principaux sels de manganèse.

Il existe, comme pour le fer, deux séries de sels de manganèse; les sels de protoxyde et ceux de sesquioxyde; ces derniers sont très-instables et peu connus.

Sulfate de manganèse.

1154. **Préparation et propriétés.**— On le prépare ordinairement en saturant l'acide sulfurique étendu par du carbonate de manganèse. On

évapore pour faire cristalliser. Quand les cristaux se forment entre 0 et 6°, ils contiennent 7 équivalents d'eau comme le sulfate de fer (1126) et sont isomorphes avec eux. Entre 7° et 20° il se dépose un sel à 5 équivalents d'eau (isomorphe du sulfate de cuivre) ; entre 20 et 30°, le sulfate cristallise en prismes droits rhomboïdaux à 6 pans, volumineux, presque incolores, qui contiennent 4 équivalents d'eau ; les dissolutions chaudes laissent déposer un sel à 3 équivalents d'eau. C'est le sel à 4 équivalents d'eau que l'on obtient le plus ordinairement.

Ce sulfate de manganèse (MnO,SO^3+4HO) est très-soluble dans l'eau, une partie de ce sel se dissout :

A la température de	6°,25	dans	0,883	parties d'eau.
	10°	—	0,79	—
	75°	—	0,69	—
	101°	—	1,08	—

Il est donc moins soluble à l'ébullition qu'aux températures inférieures ; il est insoluble dans l'alcool absolu, peu soluble dans l'alcool ordinaire.

Le sulfate de manganèse perd son dernier équivalent d'eau au-dessus de 200°, on peut le chauffer au rouge sans le décomposer. Cette propriété permet de séparer assez exactement le fer du manganèse.

1155. **Combinaisons du sulfate de manganèse.** — Il s'unit aux sulfates alcalins comme le sulfate de magnésie. Mitscherlich a décrit les composés suivants :

MnO,SO^3+AzH^4O,SO^3+6HO (isomorphe avec le sel magnésien.)
MnO,SO^3+KO,SO^3+6HO — —

M. Marignac n'a jamais pu obtenir ce dernier sel, qu'avec 4 ou 2 équivalents d'eau. Le sulfate de soude donne des composés analogues à ceux de potasse. Enfin il existe un sulfate double d'alumine et de manganèse, que l'on trouve dans la nature en cristaux analogues à l'amiante, dont la formule est

$$MnO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+25HO.$$

Ce sel n'est pas isomorphe avec les aluns.

Sulfate de sesquioxyde de manganèse.

1156. Lorsqu'on fait digérer du sesquioxyde de manganèse, contenant du protoxyde, avec de l'acide sulfurique concentré, il se produit un liquide d'un bleu violet, qui passe au rouge cramoisi, puis au rouge de sang,

quand on l'étend d'eau. Une trop grande quantité d'eau détruit cette coloration, il se dépose alors de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse, et il reste un sel incolore de manganèse en dissolution. L'ébullition ou le contact des réducteurs décolore cette dissolution en ramenant instantanément son oxyde à l'état de protoxyde.

Le sesquioxyde de manganèse pur ne donne pas de coloration rouge avec l'acide sulfurique, il se forme alors un sulfate basique brun rouge de sesquioxyde. D'après M. Carius, pour obtenir le sulfate de sesquioxyde à l'état de pureté, on broie du bioxyde de manganèse, obtenu en faisant passer un courant de chlore dans du carbonate de soude tenant en suspension du carbonate de manganèse, avec de l'acide sulfurique concentré, de manière à former une bouillie liquide que l'on chauffe peu à peu au bain d'huile. Il se dégage de l'oxygène jusqu'à la température de 110°; la masse s'épaissit alors et redevient liquide à 138°, en prenant une couleur vert foncé. On enlève l'excès d'acide sulfurique en égouttant la masse sur des plaques poreuses bien sèches, puis en lavant la poudre verte obtenue à plusieurs reprises avec de l'acide azotique concentré, et égouttant à chaque fois sur des plaques poreuses. On obtient ainsi une poudre très-déliquescente, qui donne une dissolution violette visqueuse qui se trouble rapidement en donnant un dépôt de sesquioxyde hydraté. Cette matière est à peine soluble dans l'acide sulfurique concentré, qu'elle colore en violet pâle.

1157. **Aluns de manganèse.** — Il est plus facile d'obtenir les *aluns de manganèse.* Ces sels se forment par le mélange du sulfate rouge et du sulfate de potasse ou d'ammoniaque, en solutions aussi concentrées que possible, et évaporant à consistance sirupeuse. Ils cristallisent en octaèdres violet foncé que l'eau décompose facilement. On ne peut les distinguer l'un de l'autre par leurs caractères extérieurs.

Hyposulfate de manganèse.

1158. On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau froide tenant en suspension du bioxyde de manganèse pur en poudre fine (244). On emploie en général l'oxyde naturel de manganèse dans cette opération; mais comme ce corps contient toujours du sesquioxyde qui ne fournit que du sulfate avec l'acide sulfureux, il est bon de traiter préalablement le manganèse naturel par l'acide azotique.

L'hyposulfate de manganèse est très-soluble et difficilement cristallisable; il sert à préparer tous les autres hyposulfates et l'acide hyposulfurique en passant par l'hyposulfate de baryte.

Azotate de manganèse.

1159. On le prépare en ajoutant à de l'acide azotique du carbonate de manganèse, jusqu'au moment où cesse le dégagement d'acide carbonique; il est déliquescent, soluble dans l'alcool. Par l'évaporation il se transforme très-facilement en bioxyde de manganèse. On peut aussi l'obtenir en détruisant le chlorure par un excès d'acide azotique.

Phosphates de manganèse.

Lorsqu'on verse du phosphate d'ammoniaque dans du chlorure de manganèse en excès, il se forme un précipité gélatineux qui se transforme en quelques jours en cristaux rosés magnifiques de phosphate

$$2MnO,HO,PhO^5 + 6HO$$

insolubles dans l'eau froide.

Ces cristaux, chauffés à 100° dans l'eau, se dédoublent en phosphate tribasique cristallisé

$$3MnO,PhO^5 + 3HO$$

et en phosphate acide soluble (H[i] Debray). On obtient le même sel à l'état amorphe lorsqu'on précipite à chaud, un sel de manganèse par un phosphate de soude.

D'après Heintz, la dissolution acide du phosphate de manganèse donne, par une évaporation convenable, de petits cristaux prismatiques solubles dans l'eau de phosphate à un seul équivalent de manganèse

$$(MnO,2HOPhO^5 + 2HO)$$

que l'alcool transforme, en leur enlevant de l'acide, en phosphate

$$2MnO,HO,PhO^5 + 6HO,$$

Il existe aussi un phosphate ammoniaco-manganésien

$$AzH^4O,2MnO,PhO^5 + 2HO,$$

qui se produit quand on fait digérer du phosphate ammoniacal neutre en excès avec du sulfate de manganèse; le mélange ayant une réaction légèrement acide. Le précipité se transforme peu à peu en lamelles cristallines blanches, ayant l'aspect et la composition du sel de fer produit dans les mêmes circonstances (H[i] Debray).

Phosphate de sesquioxyde de manganèse.

1160. Lorsqu'on chauffe du sesquioxyde avec de l'acide phosphorique concentré, on obtient une masse violette, qui devient pourpre par refroidissement; elle se dissout dans l'eau en donnant une dissolution de même couleur, tout à fait analogue à celle de l'hypermanganate; mais elle s'en distingue par ses caractères optiques et par cette propriété de donner un précipité de sesquioxyde de manganèse hydraté quand on la sature par la potasse. Le bioxyde de manganèse chauffé avec l'acide phosphorique donne le même composé, en dégageant de l'oxygène.

Arséniates de manganèse.

1161. On peut obtenir un arséniate de manganèse cristallisé, en précipitant le chlorure de manganèse en excès par l'arséniate d'ammoniaque; il se forme un précipité gélatineux qui se transforme en cristaux en 2 ou 3 jours quand on le maintient à 100°. Ces cristaux correspondent à la formule

$$2MnO,HO,AsO^5+2HO \quad (H^i \text{ Debray}).$$

Il existe un arséniate double d'ammoniaque et de manganèse que l'on obtient en mélangeant des dissolutions chaudes de sel de manganèse ammoniacal et de phosphate d'ammoniaque. Le précipité, gélatineux d'abord, devient ensuite grenu (Otto).

Carbonate de manganèse.

1162. On l'obtient en précipitant le chlorure de manganèse que l'on peut obtenir pur par un carbonate soluble. Précipité blanc, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Chauffé au contact de l'air, il se transforme en sesquioxyde. Décomposable au rouge (682).

On trouve le carbonate de manganèse dans la nature, ordinairement mélangé à du carbonate de chaux, de fer et de magnésie, avec lesquels il est isomorphe. Il a été reproduit artificiellement en chauffant en vase clos un sel de manganèse et un carbonate (de Sénarmont).

CARACTÈRES DES SELS DE MANGANÈSE.

1163. Les sels de protoxyde de manganèse sont légèrement colorés en rose. Ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse. Ce précipité devient brun, puis noir, à l'air, en se transformant en hydrate de sesquioxyde. Le chlore produit immédiatement cet effet.

Ammoniaque. — Précipité blanc de la moitié de l'oxyde (comme la magnésie). Pas de précipité en présence des sels ammoniacaux; mais, à l'air, la liqueur brunit et il se précipite du sesquioxyde de manganèse.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate de manganèse.

Acide oxalique ou oxalates alcalins. — Précipité blanc cristallin, dans des liqueurs concentrées. En présence des sels ammoniacaux le précipité se forme lentement.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc rosé.

Cyanoferride de potassium. — Précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité couleur de chair, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Voie sèche. — La perle de borax fondue au chalumeau se colore en violet, dans la flamme extérieure, par les sels de manganèse.

Calcinés sur une lame d'argent avec un peu de nitre et de potasse, les sels de manganèse donnent une masse verdâtre de manganate, qui colore fortement l'eau en vert et en rose, en présence des acides étendus. Ce caractère est extrêmement sensible.

Les sels de sesquioxyde se reconnaîtront par voie sèche comme les précédents; les réducteurs les ramènent à l'état de sels de protoxyde.

CHAPITRE XII

CHROME, Cr=26,20

Découvert par Vauquelin en 1797 dans le plomb rouge de Sibérie (Chromate de plomb). Ce chimiste reconnut plus tard sa présence dans le fer chromé (FeO,Cr^2O^3) d'où on extrait aujourd'hui les divers composés de chrome.

1164. **Préparation.** — On chauffe un mélange d'oxyde de chrome (Cr^2O^3) et de charbon de sucre en proportion convenable dans l'appareil qui sert a préparer le manganèse. On obtient ainsi un culot gris d'acier, d'un métal très-dur très-brillant dont la densité est égale à 6. Il est inattaquable par l'acide sulfurique et l'acide azotique; l'acide chlorhydrique le dissout lentement, en dégageant de l'hydrogène et en produisant une dissolution bleue de protochlorure de chrome hydraté. Les alcalis l'attaquent facilement surtout sous l'influence de matières oxydantes.

Le métal que l'on obtient en fondant le mélange d'oxyde et de charbon dans un creuset brasqué, chauffé dans un bon fourneau à vent, est rarement fondu, c'est une masse métallique poreuse d'un métal plus ou moins carburé ou silicié; de là les divergences dans les propriétés qui lui ont été assignées par divers auteurs.

On obtient le chrome cristallisé par diverses méthodes :

1° On fait passer sur du chlorure de chrome de la vapeur de sodium entraînée par l'hydrogène (Fremy).

2° On chauffe dans un creuset 1 partie de chlorure de chrome, 2 parties de chlorure de potassium et de sodium à équivalents égaux (858) que l'on recouvre de 2 parties de zinc en grenaille et d'un peu de chlorure alcalin. On chauffe graduellement jusqu'au moment où l'on voit la vapeur de zinc se dégager. Après refroidissement on trouve un culot de zinc fondu sur une scorie verte. On nettoie ce culot et on le traite par

l'acide azotique étendu qui dissout le zinc et laisse les cristaux de chrome (Wöhler).

3° Le chromate de plomb réduit dans un creuset brasqué donne un culot que l'on traite par l'acide azotique étendu, et qui laisse également des cristaux de chrome (H^i Debray).

M. Bunsen a obtenu un dépôt de chrome cohérent semblable au fer par l'aspect, en décomposant par la pile une dissolution de protochlorure de chrome, le métal se déposait sur des lames de platine servant d'électrode négative.

OXYDES.

On en connaît cinq qui sont le protoxyde, CrO, l'oxyde salin Cr^3O^4, le sesquioxyde, Cr^2O^3, et les acides chromique, CrO^3, et perchromique, Cr^2O^7. Le protoxyde est inconnu à l'état anhydre, et quand on essaye de préparer son hydrate en précipitant les sels de prototoxyde par la potasse, on obtient une matière tellement oxydable, qu'elle décompose l'eau en produisant un oxyde salin hydraté, Cr^3O^4,HO. L'oxyde salin Cr^3O^4, s'obtient en décomposant au rouge sombre, la vapeur de l'oxychlorure de chrome qui traverse un tube de verre. Le verre se recouvre d'une mince couche brune translucide, d'un oxyde fortement magnétique comme l'oxyde correspondant de fer. Cet oxyde chauffé au contact de l'air se transforme en sesquioxyde vert (Wöhler). Nous avons dit (104) que l'acide perchromique prenait naissance quand on traite l'acide chromique par l'eau oxygénée. Cet acide, découvert par M. Barreswill, est à peine connu, on sait seulement que sa dissolution dans l'éther possède une belle couleur bleue, mais on n'a pu jusqu'ici le combiner aux bases minérales sans le décomposer.

Le sesquioxyde de chrome et l'acide chromique sont seuls importants.

Sesquioxyde de chrome anhydre, Cr^2O^3.

1165. **Préparation.** — 1° On obtient l'oxyde de chrome pur sous forme de poudre verte d'une belle nuance, en calcinant le chromate de mercure, préparé en précipitant le chromate de potasse par l'azotate d'oxydule de mercure, et lavant le précipité avec soin :

$$2\,(Hg^2O,CrO^3) = 4Hg + 5O + Cr^2O^3.$$

2° On l'obtient plus facilement en chauffant au rouge naissant un mélange de deux parties de bichromate de potasse et d'une partie de soufre, il se forme du sulfate de potasse et de l'oxyde de chrome que l'on sépare

par des lavages ; en laissant un excès de bichromate, l'oxyde ne retient pas de soufre :

$$KO,2CrO^3 + S = KO,SO^3 + Cr^2O^3.$$

3° L'oxyde de chrome peut être obtenu sous forme de cristaux rhomboédriques, isomorphes du corindon, en faisant passer des vapeurs d'acide chloro-chromique, CrO^2Cl, dans un tube de terre étroit chauffé au rouge vif. Ces cristaux sont extrêmement durs ; ils sont brillants et d'une belle couleur verte. Leur densité est 5,21 (Wöhler). M. Frémy obtient le même oxyde cristallisé en faisant passer un courant de chlore sur du chromate neutre de potasse chauffé au rouge.

1166. **Propriétés et usages.** — L'oxyde de chrome est encore plus réfractaire que l'alumine; comme elle et le sesquioxyde de fer, il est presque insoluble dans les acides quand il a été calciné. L'hydrogène est sans action sur lui, mais le charbon le réduit à une température élevée. Sa belle couleur le fait employer dans la peinture sur porcelaine.

Vert de chrome $Cr^2O^3,2HO$.

1167. C'est un oxyde hydraté qui constitue une belle couleur verte, (*vert-émeraude*) qu'on fabrique en grand depuis quelques années, pour les besoins de l'impression des tissus et des papiers peints, par un procédé indiqué par M. Guignet.

1168. **Préparation.** — On chauffe dans un four à réverbère, à 500° environ, un mélange de 3 parties d'acide borique et de 1 partie de bichromate de potasse, mis en bouillie épaisse avec de l'eau. L'eau se dégage, ainsi qu'une partie de l'oxygène du chromate, et il se produit un borate de chrome et de potasse, qu'on retire du four avec des ringards et qu'on fait tomber dans l'eau, où il se désagrége et se transforme en borate acide de potasse, qui est soluble, et en oxyde de chrome hydraté, $Cr^2O^3,2HO$, d'une très-belle couleur.

Le vert-émeraude est inaltérable à la lumière solaire, les lumières artificielles ne changent pas sa nuance ; comme il est d'une innocuité parfaite, il remplace avec avantage les verts arsenicaux qui sont extrêmement vénéneux.

Sesquioxyde de chrome hydraté, $Cr^2O^3,9HO$.

1169. Il existe deux modifications bien distinctes du sesquioxyde de chrome hydraté, l'une qui correspond aux sels verts de chrome, l'autre aux sels violets.

Lorsqu'on précipite un sel vert de chrome par la potasse ou l'ammoniaque on obtient un oxyde bleu verdâtre qui est soluble dans la potasse en excès. La solution ainsi obtenue, portée à l'ébullition ou évaporée dans le vide, laisse déposer un oxyde anhydre de chrome, vert, insoluble dans les alcalis.

Les sels violets, donnent, par l'ammoniaque un oxyde bleu violacé, caractérisé par sa solubilité dans l'acide acétique et par la propriété qu'il possède de se dissoudre peu à peu dans un excès d'ammoniaque en prenant une coloration rouge vineuse. Comme son isomère il se dissout dans la potasse; l'ébullition le transforme comme lui en oxyde anhydre.

Les deux hydrates chauffés, dégagent progressivement leur eau et deviennent ensuite incandescents si on les porte au rouge; ils perdent alors leur solubilité dans les acides.

L'hydrogène et la plupart des métalloïdes sont sans action sur l'oxyde de chrome, le charbon seul peut le ramener à l'état métallique.

Acide chromique, CrO^3.

1170. **Préparation.** — On le prépare en versant peu à peu dans une dissolution saturée à froid de bichromate de potasse un peu moins d'une fois et demie son volume d'acide sulfurique concentré et exempt de plomb. Le mélange s'échauffe très-fortement, et en se refroidissant il laisse déposer des aiguilles d'un beau rouge cramoisi, que l'on sépare de l'eau mère. On met égoutter ces cristaux sur des briques poreuses ou sur des plaques de porcelaine dégourdie. Cet acide retient un peu d'acide sulfurique et de sulfate de potasse; on le redissout dans l'eau pure et l'on dissout du chromate de baryte dans une petite quantité de la dissolution; on verse goutte à goutte cette liqueur dans la dissolution principale, jusqu'au moment où le précipité de sulfate de baryte cesse de se former. On précipite ainsi tout l'acide sulfurique et on régénère un peu de bichromate de potasse. La liqueur, décantée et évaporée dans le vide sec, donne de beaux cristaux d'acide chromique, l'eau mère retient le bichromate de potasse.

1171. **Propriétés.** — Cet acide cristallise en prismes d'un rouge vif, déliquescents, d'une saveur âpre et amère; il colore la peau en jaune. Il est très-soluble dans l'eau, à laquelle il communique une teinte jaune brun. Chauffé légèrement, il prend une teinte noire, et reprend sa couleur par le refroidissement, fond ensuite et se décompose, si on le chauffe davantage, en oxyde vert et oxygène.

$$2CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3.$$

C'est un oxydant énergique ; si l'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool sur de l'acide chromique cristallisé, ce liquide s'enflamme et l'acide se trouve ramené à l'état de sesquioxyde. L'acide sulfureux et l'acide chlorhydrique le détruisent rapidement, ce dernier en dégageant du chlore et en produisant de l'eau et du sesquichlorure de chrome :

$$2CrO^3 + 6HCl = 6HO + 3Cl + Cr^2Cl^3,$$

Acide chlorochromique, CrO^2Cl.

Nous plaçons ici un composé remarquable qui est le type d'une classe de corps volatils découverts par M. Dumas, et que l'on obtient en traitant un mélange de sel marin et d'un sel acide métallique par l'acide sulfurique concentré.

1172. **Préparation et propriétés.** — On fait fondre un mélange de 10 parties de sel marin et 17 parties de bichromate de potasse, et l'on introduit la masse concassée dans une cornue de verre, avec 30 parties d'acide sulfurique concentré. Il se produit aussitôt des vapeurs rouges intenses (comme celles de l'acide hypoazotique), qui vont se condenser dans un ballon refroidi, sous forme de liquide rouge presque aussi foncé que le brome. Ce liquide est un peu plus lourd que l'acide sulfurique concentré, il bout à 118°, sa densité de vapeurs 5,548 correspond à deux volumes.

Au contact de l'eau, il se décompose en acide chromique et acide chlorhydrique, d'après l'équation

$$CrO^2Cl + HO = CrO^3 + HCl.$$

On peut l'envisager comme résultant de la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'oxygène dans l'acide chromique; il correspond à l'acide chlorosulfurique, SO^2Cl.

Acide fluochromique (CrO^2Fl) ?

1173. On obtient ce corps en distillant un mélange de chromate anhydre et de fluorure de calcium, avec de l'acide sulfurique dans un vase de platine. Il se produit un gaz extrêmement fumant qui corrode fortement le verre [1], mais que l'on peut condenser dans des tubes de platine ou de plomb fortement refroidis, en un liquide rouge de sang comme l'acide chlorochromique. Il n'attaque pas le mercure sec, ce qui permet de le

[1] Probablement parce qu'il est mélangé d'acide fluorhydrique.

recueillir dans des éprouvettes entièrement recouvertes d'un enduit transparent de résine. L'eau le décompose en acide fluorhydrique et acide chromique; en évaporant la solution dans une capsule de platine l'acide fluorhydrique se dégage et il reste de l'acide chromique pur. On a même employé cette réaction pour la préparation de l'acide chromique.

COMPOSÉS BINAIRES DE CHROME.

1174. **Protochlorure.** — On l'obtient en chauffant au rouge le sesquichlorure de chrome violet dans l'hydrogène. On obtient ainsi une matière blanche, soluble dans l'eau, qu'elle colore en bleu en s'hydratant. Cette dissolution s'oxyde rapidement à l'air. Ce corps, découvert par M. Peligot, lui a permis de préparer quelques autres sels de protoxyde de chrome.

1175. **Sesquichlorure.** — On le prépare en chauffant au rouge un mélange d'oxyde vert de chrome et de charbon dans un courant de chlore. Il constitue des écailles cristallines, couleur de fleur de pêcher, insolubles dans l'eau. Il s'y dissout instantanément en la colorant en vert, lorsqu'on y ajoute une trace de protochlorure. On obtient plus commodément cette dissolution en chauffant du chromate de plomb avec de l'acide chlorhydrique; du chlore se dégage, et il se produit du sesquichlorure de chrome vert et du chlorure de plomb; on reprend la liqueur concentrée par l'alcool, qui ne dissout que le chlorure de chrome.

Le chlorure de chrome hydraté existe comme tous les sels de chrome sous la modification verte et sous la modification violette. On obtient cette dernière en traitant le sulfate violet de chrome par le chlorure de barium, ou en dissolvant l'hydrate violet dans l'acide chlorhydrique. Ces deux modifications se distinguent d'une manière remarquable par leur action différente sur les sels d'argent. Le chlorure bleu est entièrement décomposé par l'azotate d'argent, le chlorure vert ne laisse précipiter d'abord que les deux tiers de son chlore, et c'est à la longue seulement que la liqueur contenant un excès de sel d'argent laisse précipiter le reste.

1176. **Sesquibromure.** — On prépare le bromure de chrome comme le chlorure anhydre, il se présente en écailles hexagonales noirâtres quand elles sont un peu épaisses, mais qui sont vertes par transparence et rouges par réflexion. Il est insoluble dans l'eau et réductible par l'hydrogène en un composé blanc correspondant sans doute au protochlorure.

Le bromure hydraté que l'on obtient en traitant le bromure d'argent par l'acide bromhydrique donne une solution verte.

1177. **Sesquiiodure.** — On ne connaît pas l'iodure de chrome anhydre ; le chlorure hydraté se prépare comme le bromure. On a obtenu un composé, probablement analogue à l'acide chlorochromique, en distillant un mélange de 33 parties de bichromate, et de 165,5 d'iodure de potassium avec 700 d'acide sulfurique fumant. C'est un liquide oléagineux rouge grenat mélangé qui bout vers 150°. Il a été peu étudié.

1178. **Sesquifluorure** Cr^2Fl^3. — Analogue au fluorure d'aluminium, se prépare comme lui et donne avec les fluorures alcalins des composés correspondants à la cryolithe (1035).

1179. **Sulfures.** — On obtient un sulfure de chrome correspondant au protoxyde, en versant une dissolution de sulfure alcalin dans une dissolution de protochlorure de chrome. Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif. Dans les mêmes circonstances, les dissolutions de sesquioxyde de chrome se comportent comme celles d'alumine, c'est-à-dire qu'il se précipite de l'hydrate de sesquioxyde de chrome avec dégagement d'acide sulfhydrique.

Le sesquisulfure anhydre, se prépare en faisant passer un courant de sulfure de carbone sur de l'oxyde de chrome anhydre. Les autres composés binaires ont été peu étudiés.

Sels de protoxyde de chrome.

1180. Les sels de protoxyde de chrome découverts par Moberg et par M. Peligot, se transforment très-facilement à l'air en sels de sesquioxyde. C'est pour cette raison que l'on n'en a préparé qu'un petit nombre. On ne connait à l'état cristallisé que le chlorure (1173), le sulfate double de chrome et de potasse et l'acétate que l'on prépare en partant du chlorure anhydre (1).

Le *sulfate double* ($KO,SO^3 + CrO,SO^3 + 6HO$) qui appartient à la série magnésienne a été obtenu par M. Peligot, en mélangeant dans un flacon bien fermé des solutions de protochlorure de chrome et de sulfate de potasse avec assez d'alcool pour produire un léger précipité. Au bout d'une ou deux semaines, on obtient le sel en beaux prismes rhomboïdaux bleus très-altérables à l'air.

[1] On peut aussi obtenir une solution de chlorure en dissolvant le chrome métallique dans l'acide chlorhydrique, ou en réduisant les solutions vertes de sesquichlorure de chrome rendues acides par l'acide chlorhydrique, au moyen du zinc.

L'*acétate* s'obtient en précipitant à l'abri de l'air, une solution chaude de protochlorure par l'acétate de soude. Par refroidissement il se dépose des prismes rouges brillants et transparents peu solubles dans l'eau froide ($CrO,C^4H^5O^3 + HO$) que l'on ne peut dessécher que dans une atmosphère de gaz inerte.

Les sels de protoxyde de fer, partagent avec les sels ferreux la propriété d'absorber le bioxyde d'azote en prenant une couleur brune (M. Peligot).

Caractères des sels de protoxyde de chrome. — On les reconnaîtra aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité brun (Cr^5O^4,HO) avec dégagement d'hydrogène.

Ammoniaque. — Précipité blanc verdâtre.

Sulfures alcalins. — Précipité noir de protosulfure.

Chlorure d'or. — Précipité d'or métallique avec dégagement d'hydrogène.

Phosphate de soude. — Précipité bleu abondant, soluble dans tous les acides.

Carbonates alcalins. — Précipité brun qui se transforme rapidement en sesquioxyde de chrome hydraté avec dégagement d'acide carbonique.

Succinate de soude. — Précipité rouge écarlate.

Sels de sesquioxyde de chrome.

1181. **Caractères généraux.** — Ils se présentent sous deux modifications différentes, les sels verts et les sels violets. La modification verte se produit toutes les fois que l'on porte un sel violet de chrome à 100° ; la modification violette se prépare toujours à froid, et dans la plupart des cas, les dissolutions vertes se transforment à la longue en sels violets. La présence de l'acide azotique facilite singulièrement cette transformation. Les sels violets cristallisent facilement, les sels de chrome verts sont incristallisables.

Les réactions des deux dissolutions ne sont pas les mêmes, comme nous l'avons dit à propos des chlorures (1175). Les sulfates (et les aluns) présentent une différence analogue dans leur manière d'agir sur le chlorure de barium ; l'acide sulfurique des sels violets est totalement précipité à froid ; les sels verts ne le cèdent complétement que par une ébullition prolongée.

Le phosphate violet de chrome insoluble, mis au contact d'une dissolution d'azotate d'argent se transforme (comme la plupart des phosphates

de protoxyde) en phosphate jaune d'argent; le phosphate vert obtenu (en chauffant le premier dans l'eau à 100°) n'exerce pas d'action sur l'azotate d'argent. Au contraire le phosphate jaune d'argent porté à l'ébullition avec une dissolution concentrée d'un sel vert, donne du phosphate vert de chrome qui se comporte bien dans cette circonstance comme un phosphate de sesquioxyde (H^i Debray).

L'ammoniaque, en agissant sur les deux espèces de sels, donne également deux modifications de l'oxyde hydraté (1169).

ALUNS DE CHROME.

Les aluns de chrome sont les seuls sels de sesquioxyde de chrome de quelque importance.

1182. **Alun de potasse** $KO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3 + 24HO$. — On fait dissoudre à chaud 150 grammes de bichromate de potasse dans 1 litre d'eau, on y ajoute 250 grammes d'acide sulfurique et, quand le liquide est refroidi, 60 grammes d'alcool, qu'on verse peu à peu, afin d'éviter l'échauffement de la liqueur. L'alcool s'oxyde et se transforme principalement en acide acétique, en s'emparant de la moitié de l'oxygène de l'acide chromique, qui passe à l'état de sesquioxyde de chrome. Au bout de vingt-quatre heures, on trouve au fond du vase de beaux cristaux octaédriques d'alun de chrome. Si le dégagement de chaleur résultant de l'oxydation de l'alcool était trop considérable, le liquide prendrait une teinte verte, et la cristallisation ne s'effectuerait plus qu'après plusieurs jours. On peut encore le préparer en faisant arriver un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de bichromate de potasse, contenant au moins un équivalent d'acide sulfurique pour un de bichromate et que l'on refroidit pour éviter la production de l'alun vert cristallisable.

Il existe également un alun de chrome à base de soude, et un alun ammoniacal.

L'alun de chrome possède une belle couleur rouge violet; il se dissout dans l'eau et donne une dissolution violette à froid, qui devient verte quand on la chauffe vers 60°, l'alun a alors changé de propriétés; il est devenu incristallisable.

Phosphates de chrome.

1183. Lorsqu'on verse du phosphate de soude dans un excès d'alun violet, on obtient un précipité volumineux qui se transforme en quel-

ques jours en phosphate violet cristallisé ($Cr^2O^3,PhO^5 + 12HO$). On a indiqué la réaction de ce sel sur l'azotate d'argent. Le phosphate vert de chrome préparé à chaud, a une composition différente $2Cr^2O^3,3PhO^5 + 7HO$. On trouve dans le commerce un vert de chrome beaucoup moins beau que le vert Guignet, qui est un phosphate de chrome.

Il n'existe pas de carbonates définis de sesquioxyde de chrome, les corps que l'on a considérés comme des carbonates de chrome, sont probablement des mélanges de carbonates alcalins et d'oxyde de chrome hydraté.

Caractères des sels de sesquioxyde de chrome. — Les caractères suivants s'appliquent aux deux variétés.

Potasse et soude. — Précipité verdâtre soluble dans un excès de réactif et donnant une liqueur verte d'où une ébullition prolongée précipite l'oxyde anhydre.

Carbonates alcalins. — Précipité vert soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité d'hydrate de chrome.

La présence de l'acide tartrique empêche la précipitation totale ou même partielle de l'oxyde de chrome.

On reconnaît facilement le chrome en fondant un quelconque de ses composés avec un peu de potasse et d'azotate de potasse. Il se forme du chromate de potasse soluble facile à caractériser.

CHROMATES.

1184. Les chromates sont tous colorés, et la plupart ont de très-belles couleurs ; les chromates alcalins sont solubles mais beaucoup de chromates métalliques sont insolubles ; il est donc possible de les préparer par double décomposition, au moyen du chromate de potasse. Traités par l'acide chlorhydrique, ils dégagent du chlore à chaud. En présence des acides, l'acide sulfureux, l'alcool, l'acide sulfhydrique les ramènent à l'état des sels de sesquioxyde de chrome. C'est du chromate ou plutôt du bichromate de potasse que l'on extrait, comme on a déjà pu le voir, tous les composés du chrome ; nous nous occuperons donc plus spécialement de ces deux composés.

Chromates de potasse.

1185. **Préparation.** — On trouve dans la nature une combinaison cristallisée de sesquioxyde de chrome et de protoxyde de fer, FeO,Cr^2O^3, isomorphe de l'oxyde magnétique de fer ; c'est le fer chromé. Ce minerai, finement pulvérisé et chauffé dans un fourneau à réverbère avec du carbonate de potasse et du salpêtre, donne du chromate neutre de potasse, que l'on enlève par des lavages ; mais, comme il est mélangé de silicate et d'aluminate de potasse, on acidule la liqueur par de l'acide sulfurique étendu, la silice est précipitée, et il se produit du bichromate, qui cristallise par évaporation et par refroidissement, après que le sulfate de potasse s'est déposé.

Si l'on sature la dissolution de bichromate par du carbonate de potasse, on obtiendra le chromate neutre,

1186. **Propriétés.** — Le chromate neutre, KO,CrO^3, donne des cristaux transparents, d'une belle couleur jaune citron, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit ; ils sont isomorphes du sulfate de potasse ; on comprend alors pourquoi, dans la préparation du chromate de potasse, il faut transformer le sel neutre en bichromate pour le séparer du sulfate de potasse formé. La saveur du chromate neutre est fraîche, amère, désagréable. L'eau en dissout à froid la moitié de son poids et beaucoup plus à chaud ; sa dissolution est colorée en jaune. Ce sel possède un pouvoir colorant très-considérable, et quelques centigrammes colorent très-sensiblement un litre d'eau.

Le bichromate, $KO,2CrO^3$, constitue de grands cristaux anhydres, très-fusibles sans décomposition, et d'une belle couleur rouge jaunâtre. Nous avons indiqué, à propos des autres composés du chrome, ses principales propriétés, nous ajouterons seulement qu'il fournit un moyen assez commode de préparer l'oxygène dans les laboratoires. Si on le chauffe dans une cornue de verre avec de l'acide sulfurique, il se transforme en alun de chrome vert (à l'eau d'hydratation près), en dégageant la moitié de l'oxygène de l'acide :

$$KO,2CrO^3 + 4SO^3,HO = KO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3 + 4HO + O^3.$$

Mitscherlich a obtenu un trichromate anhydre $KO,3CrO^3$ en ajoutant de l'acide azotique à une dissolution de chromate de potasse ; ce sel se dépose en cristaux rouge foncé, anhydres, solubles dans l'eau et l'alcool.

1187. **Bichromate de chlorure de potassium.** — Si l'on traite à chaud une solution concentrée de bichromate de potasse par l'acide

chlorhydrique du commerce, en ayant soin de cesser de chauffer dès que le chlore commence à se dégager, on obtient par refroidissement de longs prismes droits, rectangulaires, inaltérables à l'air d'une combinaison que l'on peut envisager comme du bichromate de chlorure de potassium $KCl,2CrO^3$ ou comme du chromate de potasse combiné à l'acide chlorochromique (KO,CrO^3+CrO^2Cl).

Chromates de soude.

1188. On prépare le *chromate neutre* comme celui de potasse, A 0°, il cristallise avec 10 équivalents d'eau, comme le sulfate de soude avec lequel il est isomorphe. Il est déliquescent, fond à la chaleur de la main et abandonne à 30°, des cristaux anhydres.

Le bichromate de soude $NaO,2CrO^3$ est beaucoup plus soluble que celui de potasse; il donne aussi un bichromate de chlorure de sodium.

Autres chromates.

1189. Les *chromates d'ammoniaque* ressemblent beaucoup au chromate de potasse pour l'aspect et la solubilité. La meilleure manière de les préparer consiste à unir l'acide chromique et l'ammoniaque. On sature complétement pour obtenir le sel neutre, on mélange le sel neutre avec une quantité d'acide égale à celle qu'il contient pour former le sel acide. Il faut les évaporer à la température ordinaire pour éviter une réduction de l'acide chromique.

Les *chromates* neutres de *chaux et de baryte*, sont des précipités jaunes, insolubles dans l'eau mais solubles dans l'acide azotique; le chromate de strontiane est plus soluble que celui de baryte (952).

Le chromate neutre de magnésie MgO,CrO^3+7HO cristallise en prismes hexagonaux, volumineux, d'un jaune topaze, qui ont la forme du sulfate correspondant de magnésie.

Il existe un chromate double $AzH^4O,CrO^3+MgO,CrO^3+6HO$ isomorphe avec le sulfate double correspondant.

Le chromate manganèse est très-soluble et peut-être obtenu cristallisé.

Les chromates d'alumine et de glucine, sont insolubles. Nous étudierons les autres chromates importants à propos de chaque métal.

1190. **Bases amido-chromiques**. L'oxyde de chrome des sels violets, se dissout dans l'ammoniaque, comme nous l'avons dit, surtout en présence des sels ammoniacaux. La dissolution violette qui en résulte, ad-

ditionnée d'alcool, donne un précipité, dans lequel les propriétés de l'acide sont masquées ainsi que celles du chrome et de l'ammoniaque. Ces composés extrêmement instables, se détruisent immédiatement à l'ébullition en donnant naissance à de l'oxyde de chrome, à de l'ammoniaque et à un sel ammoniac, en fixant sans doute les éléments de l'eau. Ces trois substances se forment dans la proportion indiquée par la formule suivante, relative au composé qui se produit dans les dissolutions de chlorure violet de chrome.

$$2(AzH^4Cl) + 4AzH^3 + 3(Cr^2O^3,Aq).$$

La composition réelle de ces corps est encore inconnue. Il n'en est pas de même de ceux qui se forment dans les circonstances suivantes :

Les dissolutions ammoniacales de sels violets, exposées à l'air, laissent déposer une poudre violette d'oxyde ammoniacal

$$Cr^2O^3,AzH^3, + 12HO$$

qui donne avec les acides une base nouvelle que M. Fremy a désigné sous le nom d'oxyde roséo-chromique ($Cr^2O^3,4AzH^3$). Cette base se combine avec 3 équivalents d'acide. Le chlorure, formé d'après la formule suivante,

$$12HCl + 4(Cr^2O^3,AzH^3) = (Cr^2O^3,4AzH^3)\ 3HCl + 3Cr^2Cl^3 + 9HO$$

cristallise en beaux octaèdres réguliers. L'eau pure décompose le chlorure roséo-chromique, en donnant des produits cristallisables qui n'ont pas été étudiés.

CHAPITRE XIII

NICKEL ET COBALT

1191. Ces deux métaux sont presque toujours associés dans la nature, et leur traitement se fait le plus souvent d'une manière simultanée sur les mêmes minerais, qui sont des arséniures ou des arséniosulfures plus ou moins complexes. Cependant il existe des minerais qui ne contiennent sensiblement que l'un ou l'autre métal. Tel est en particulier le *cobalt gris* ($CoAs^2 + CoS^2$) qui ne renferme pas de nickel.

1192. **Extraction des deux métaux.**— 1re Méthode. On grille les minerais (kupfernickel plus ou moins pur) finement pulvérisé pour en chasser le soufre et la majeure partie de l'arsenic. On attaque le produit grillé dans des bassins en plomb, par l'acide chlorhydrique ; la liqueur acide est mise ensuite en contact avec de la ferraille que sature l'excès d'acide, et précipite le cuivre, l'antimoine, le bismuth et le plomb qui ont été dissous. On peroxyde ensuite le fer par le chlorure de chaux et l'acide chlorhydrique, en faisant bouillir pour détruire le sesquichlorure de cobalt, et on ajoute ensuite à la liqueur du carbonate de chaux qui précipite tout le sesquioxyde de fer ; l'acide arsénique est totalement entraîné par le sesquioxyde de fer, si ce métal était en quantité suffisante. La liqueur ne contient plus que du cobalt, du nickel et de la chaux à l'état de chlorure ; on peroxyde le cobalt de nouveau par le chlorure de chaux et on le précipite en le faisant digérer avec le carbonate de chaux, ou mieux en précipitant par une quantité convenable de chaux hydratée qui déplace d'abord le sesquioxyde. On précipite ensuite l'oxyde de nickel par un lait de chaux.

Pour amener cet oxyde de nickel à l'état de métal, on le dessèche à l'air libre, puis à l'étuve et on le découpe en fragments irréguliers ou même en petits cubes que l'on réduit en les chauffant fortement avec du poussier de bois, dans des cylindres en terre réfractaire placés verticalement dans un fourneau dont la flamme les entoure de tous côtés.

La partie inférieure traverse la grille et porte une ouverture par laquelle le métal réduit est retiré ; la partie supérieure sert au chargement continu de l'appareil,

2e Méthode. Le minerai grillé, mélangé avec du sable blanc et du carbonate de potasse donne lorsqu'on le fond un verre coloré en bleu par l'oxyde de cobalt (*Smalt*), tandis qu'au fond du creuset il se forme un culot d'apparence métallique qui porte le nom de *speiss* et qui contient du soufre, de l'arsenic, du nickel, du fer et du cuivre. Le verre refroidi est pulvérisé et mis en suspension dans l'eau, afin d'en séparer des parties très-ténues qui possèdent une couleur d'autant plus claire qu'elles constituent une poussière plus fine.

Le speiss grillé à plusieurs reprises et fondu au cubilot, comme la fonte de fer, donne du nickel métallique allié à un peu de cuivre ; le soufre et l'arsenic sont enlevés par les grillages, le fer passe dans la scorie à l'état de silicate de protoxyde de fer.

On peut également traiter le speiss par le procédé de voie humide indiqué plus haut.

Les usages du nickel se sont multipliés dans ces dernières années, de sorte que l'on a dû rechercher ce métal dans des minerais de cuivre ou dans les pyrites qui en contiennent de petites quantités. Le traitement de ces matières se fait par des méthodes analogues aux précédentes.

Le cobalt ne s'emploie qu'à l'état de *smalt* ou d'oxyde pour la coloration de la porcelaine et de la faïence. On emploie ausssi pour cet usage un silicate de cobalt, obtenu en précipitant le sulfate de cobalt par du silicate de potasse. Ce précipité est brun, mais appliqué sur la porcelaine il produit pendant la cuisson une belle couleur bleue.

NICKEL, Ni = 29,5.

Ce métal a été découvert en 1751, par le minéralogiste suédois Cronstedt, dans le Kupfernickel (sulfure d'arsenic et de nickel) que l'on considérait jusqu'alors comme un minéral de cuivre parce qu'il a la couleur de cuivre métallique.

1195. **Préparation du nickel pur.** — On trouve aujourd'hui le nickel métallique dans le commerce, souvent le nickel commercial est un alliage de nickel et de cuivre plus fusible que le métal pur et plus propre à la fabrication du maillechort (alliage de nickel, cuivre et zinc) très-employé aujourd'hui dans l'industrie. Ce nickel contient en outre du fer et des traces de cobalt; on peut s'en servir pour la préparation du nickel pur.

On le dissout dans l'acide azotique et on évapore la dissolution en présence d'un petit excès de nickel qui précipite le fer à l'état de sesquioxyde. On reprend le résidu par l'eau. Le cuivre est précipité par l'acide sulfhydique, on précipite ensuite le nickel dans la liqueur bouillante par l'acide oxalique. L'oxalate de nickel, insoluble dans l'acide oxalique, se précipite sous forme de poudre dense facile à laver. Cet oxalate calciné dans un creuset fermé, à une température peu élevée, se transforme en métal et acide carbonique.

$$NiO,C^2O^3 = Ni + 2CO^2.$$

Le métal est fondu dans l'appareil qui sert a préparer le manganèse.

1194. **Propriétés.** — Métal blanc d'argent, possédant les propriétés physiques du fer. On le forge facilement à chaud, on le tire en fils plus tenaces que le fer (544). Il est magnétique mais à un moindre degré que le fer. Sa densité est égale à 8,5.

Le métal fondu dans un creuset brasqué, est moins réfractaire parce qu'il contient du charbon qui lui donne la fusibilité de la fonte.

Le nickel est inaltérable à l'air, à la température ordinaire, mais il brûle dans l'oxygène comme le fer. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus l'attaquent lentement avec dégagement d'hydrogène. L'acide azotique étendu l'attaque facilement, l'acide concentré le rend passif. Il se comporte comme le fer en présence des divers métalloïdes.

OXYDES DE NICKEL.

On connaît deux oxydes de nickel, le protoxyde verdâtre NiO et le sesquioxyde noir Ni^2O^3 qui se détruit quand on essaye de le combiner avec les acides.

1195. **Protoxyde.** — L'oxyde anhydre cristallisé existe dans la nature en cristaux vert pistache à éclat vitreux, dont la densité est égale à 6,398 (Bunsenite). Ils sont difficilement attaquables par les acides. Ce minéral qui est très-rare a été reproduit par les diverses méthodes décrites à propos des oxydes (597).

L'oxyde amorphe s'obtient en calcinant l'hydrate et le carbonate ou l'azotate, c'est une poudre d'un gris verdâtre que l'on débarrasse d'une trace de sesquioxyde en le chauffant à 100° dans un courant d'hydrogène ; vers 270° il serait ramené à l'état métallique. Il est facilement réductible par le charbon ou par les gaz réducteurs. Ainsi, il est réduit au rouge blanc par l'oxyde de carbone des fourneaux, quand on le cal-

cine dans des creusets ouverts. Cette expérience avait fait penser à Richter que l'oxyde de nickel était réductible par la chaleur seule ; mais MM. Liebig et Wohler lui donnèrent plus tard sa véritable explication.

L'hydrate de nickel se prépare en précipitant par la potasse ou par la soude un sel de nickel. On obtient un précipité vert-pomme volumineux qui se dissout facilement dans l'ammoniaque en donnant une dissolution d'un bleu violacé ou même d'un bleu d'azur quand elle est très-concentrée. A l'ébullition, cette solution perd son ammoniaque et laisse déposer un hydrate cristallin NiO,HO. La solution ammoniacale de nickel gonfle la soie et finit par la distendre. Elle n'agit ni sur la cellulose, ni sur l'amidon. On a trouvé dans des gisements de fer chromé, en Pensylvanie, un autre hydrate vert émeraude NiO,2HO.

1196. **Sesquioxyde de nickel.** — On l'obtient par une calcination ménagée de l'azotate de nickel; la *micomélane* est du sesquioxyde de nickel anhydre.

L'hydrate de cet oxyde, s'obtient en faisant agir le chlore en un hypochlorite sur le protoxyde de nickel hydraté, il est bleu foncé presque noir.

Chlorure de nickel.

1197. Le nickel brûle vivement dans le chlore sec et donne un sublimé composé de lamelles jaunes cristallines onctueuses de chlorure anhydre. Le chlorure anhydre, desséché et fortement chauffé à l'abri du contact de l'air, donne le même sublimé, sans qu'il y ait fusion de chlorure. L'hydrogène le réduit facilement à l'état métallique.

L'eau en dissout facilement plus de la moitié de son poids en donnant une solution verte, que l'on peut facilement obtenir en dissolvant le carbonate dans l'acide chlorhydrique. Par la concentration, cette solution laisse déposer des cristaux hydratés NiCl+6HO d'un beau vert, qui sont des prismes quadrangulaires, efflorescents ou déliquescents, suivant le degré d'hydratation de l'air.

Le chlorure de nickel anhydre, absorbe le gaz ammoniac sec et donne une combinaison violacée presque blanche ($NiCl+3AzH^3$) que la chaleur décompose en laissant un résidu de nickel métallique. Cette même combinaison se produit lorsqu'on dissout à chaud le chlorure de nickel dans l'ammoniaque et qu'on laisse refroidir la liqueur; elle cristallise alors en grands octaèdres d'un bleu violacé.

Le chlorure de nickel, s'unit au chlorure d'ammonium et donne un

composé isomorphe du chlorure magnésien correspondant. Le chlorure double $NiCl+AzH^4Cl+6HO$, donne des cristaux verts, déliquescents (Heintz).

1198. Le *bromure et l'iodure de nickel* sont analogues au chlorure, ils donnent naissance aux mêmes composés. Le fluorure de nickel donne des cristaux verts solubles dans l'acide fluorhydrique ; il donne des combinaisons solubles avec les fluorures alcalins.

Sulfures de nickel.

1199. Le nickel et le soufre se combinent avec incandescence à la température du rouge sombre. Il se forme une masse fondue, jaune, cassante et non magnétique de sulfure NiS. Lorsqu'on réduit par l'hydrogène, le sulfate de nickel il se dégage de l'acide sulfureux et il reste un sous-sulfure Ni^2S, jaune pâle cassant et magnétique.

En chauffant au rouge, du nickel avec du polysulfure de potassium, M. Fellenberg a obtenu un bisulfure de nickel NiS^2, en poudre d'un gris d'acier, onctueuse au toucher ; de Sénarmont en décomposant à 160°, du chlorure de nickel par ce polysulfure (en vases clos) a obtenu le sulfure Ni^3S^4, d'un aspect semi-métallique, d'une couleur jaunâtre et correspondant par sa composition au sulfure naturel $(Ni.Co)^3 S^4$. Le même sulfure de nickel prend également naissance lorsqu'on chauffe à 200° en vases clos, une solution de sulfite de nickel.

Le sulfure hydraté est noir ; il s'obtient lorsqu'on précipite les sels de nickel par les sulfures alcalins, ou ces mêmes sels, additionnés d'acétate de soude, par l'acide sulfhydrique. Il est un peu soluble dans les sulfures alcalins, qu'il colore en brun ; il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, mais très-facilement dans l'acide azotique ou dans l'eau régale.

AUTRES COMBINAISONS BINAIRES.

1200. Le nickel s'unit à tous les métalloïdes ; le nickel poreux, employé comme électrode négative dans un voltamètre à eau condense en douze heures, 165 fois son volume d'hydrogène qu'il perd en quelques jours. lorsqu'il est retiré du circuit (M. Raoult). Si l'on répète cette expérience plusieurs fois avec le même morceau de nickel il tombe en poussière, ce qui peut faire penser qu'il y a eu combinaison de l'hydrogène et du nickel.

L'arsenic s'unit directement au nickel et le rend très-fusible ; on trouve

quelques arséniures naturels de nickel, qui sont la nickéline blanche $NiAs^2$, le Kupfernickel NiAs, contenant toujours un peu de cobalt et de soufre.

Le phosphore agit sur le nickel comme l'arsenic ; le carbone donne une fonte avec le nickel, plus fusible que le métal.

PRINCIPAUX SELS DE NICKEL.

Sulfate de nickel.

1201. On l'obtient en traitant le carbonate de nickel par l'acide sulfurique étendu, sa solution concentrée laisse déposer entre 15 et 20° des prismes rhomboïdaux droits, d'un vert émeraude, contenant 7 équivalents d'eau. Si la cristallisation s'effectue entre 30 et 40°, le sel ne contient plus que 6 équivalents d'eau (Marignac), et il cristallise en prismes ou en octaèdres à base carrée ; ce dernier sel cristalliserait sous une autre forme (prisme oblique) entre 60 et 70° d'après Mitscherlich.

Le sulfate a 7 équivalents d'eau, s'effleurit à l'air en perdant un équivalent d'eau, il se dissout dans 3 parties d'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude. A 280° il a perdu toute son eau; on obtient ainsi un composé jaune clair, décomposable au rouge.

Le sulfate de nickel desséché absorbe 3 équivalents de gaz ammoniac ($NiO,SO^3, + 3AzH^3$); dissous dans l'ammoniaque concentré, il donne par une addition d'alcool des prismes bleus transparents. $NiO, SO^3,2AzH^4O$ qui se décomposent à l'air. Enfin le sulfate de nickel forme, avec les sels alcalins, des sels doubles isomorphes des sels magnésiens. On connaît le sel double d'ammoniaque ($NiO, SO^3 + AzH^4O, SO^3 + 6HO,$) le sel de potasse ($NiO, SO^3 + KO, SO^3 + 6HO$), le sel de thallium ($NiO, SO^3 + TlO,SO^3 + 6HO$).

Azotate de nickel.

1202. On le prépare en dissolvant le nickel, l'oxyde ou le carbonate dans l'acide azotique. Il cristallise en solution concentrée en prismes renfermant 6 équivalents d'eau, qui sont efflorescents ou déliquescents suivant le degré d'humidité de l'air. Ils sont solubles dans deux parties d'eau froide. Ils sont un peu solubles dans l'alcool.

Il se décompose par la chaleur d'abord en azotate basique et finalement en protoxyde.

L'azotate de nickel dissous dans l'ammoniaque donne par refroidis-

sement des octaèdres réguliers, d'un bleu de saphir ($NiO,AzO^5)+2AzH^4O$ (Laurent).

Il existe aussi un azotate double de nickel et d'ammonium en cristaux verts très-solubles dans l'eau.

Azotite de nickel.

1203. Ce sel se prépare en décomposant l'azotite d'argent par le chlorure de nickel, la solution évaporée donne des cristaux jaune rouge, anhydres et inaltérables à l'air. Cet azotite est surtout intéressant par la propriété qu'il possède de donner naissance à des azotites doubles ou triples, peu solubles. Les principaux sont les azotites triples de nickel, de barium et de potassium. ($KO, BaO, NiO, 3AzO^5$) de nickel, de calcium et de potassium ($KO, CaO, NiO, 3AzO^5$), et de nickel, de strontium et de potassium ($KO, SrO, NiO, 3AzO^5$), ils cristallisent tous trois en octaèdres jaune rougeâtre.

Carbonates de nickel.

1204. Les carbonates alcalins donnent avec les sels de nickel des précipités vert pâle de carbonate de nickel hydraté, uni à des proportions variables d'oxyde de nickel hydraté ; pour obtenir le carbonate neutre, il faut verser le sel de nickel dans une dissolution de bicarbonate de soude, il se forme à chaud un précipité cristallisé de carbonate à 6 équivalents d'eau (NiO,CO^2+6HO). En opérant en vase clos à 150°, on obtient le carbonate anhydre en petits rhomboèdres transparents blanc verdâtre.

Lorsqu'on opère à une température de 50 ou 60° avec un grand excès de sesquicarbonate ou de bicarbonate alcalins, on obtient des précipités gélatineux qui se transforment peu en cristaux bien définis de carbonates doubles. M. H. Sainte-Claire Deville a décrit les sels suivants :

$$KO,2CO^2+NiO,CO^2+9HO.$$
$$AzH^4O,2CO^2+NiO^2,CO^2+9HO.$$
$$KO,CO^2+NiO,CO^2+4HO.$$
$$NaO,CO^2+NiO,CO^2+10HO.$$

1205. **Caractères des sels de nickel.** — Les sels de nickel solubles ont une belle couleur verte ; les sels anhydres ont une teinte jaune. Ils ont une saveur sucrée, puis âpre et métallique. Leur réaction est toujours acide.

Potasse. — Précipité vert-pomme inaltérable à l'air.

Ammoniaque. — Précipité vert, soluble dans un excès d'ammoniaque en donnant une liqueur violette, d'où la potasse précipite l'oxyde de nickel.

Carbonates de potasse et de soude. — Précipité vert-pomme, insoluble à l'ébullition dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité vert-pomme, soluble dans un excès de réactif.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, légèrement soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir quand on additionne la liqueur d'une solution d'acétate alcalin, pas de précipité dans les liqueurs acides.

L'acide tartrique et beaucoup de matières organiques empêchent la précipitation de l'oxyde de nickel par la potasse, mais dans aucun cas par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le zinc métallique dégage de l'hydrogène en présence des sels de nickel, mais ne le déplace pas à l'état métallique. Il se forme un précipité noir de sous-oxyde (M. Becquerel) si le zinc est en grand excès ou un précipité floconneux d'hydrate de protoxyde de nickel, quand on plonge une lame de zinc dans la solution du sel.

COBALT Co = 29,5.

Le cobalt est employé depuis le seizième siècle pour la production de verres et d'émaux bleus d'une magnifique nuance ; mais il n'a été distingué comme métal particulier qu'en 1733 par Brandt. On le trouve associé au nickel dans beaucoup de météorites (dans la proportion de 0,2 à 1 p. 100, et dans la plupart de ces minéraux, aussi l'extraction des deux métaux se fait ordinairement en partant des mêmes matières. L'*arséniure de cobalt* (*smaltine*), et le sulfoarséniure (*cobaltine* ou *cobalt gris*) ne contiennent que peu de nickel et sont avantageusement employés pour l'extraction du cobalt (1192).

1206. **Préparation et propriétés du cobalt pur.** — On le prépare comme le nickel, en calcinant l'oxalate et fondant le métal dans l'appareil décrit à propos du manganèse. Ses propriétés sont les mêmes que celles du nickel, sa ténacité est seulement plus grande et double environ de celle du fer (544).

OXYDES DE COBALT.

Les seuls bien connus, sont le protoxyde et le sesquioxyde.

Protoxyde CoO.

1207. **Oxyde hydraté.** — On l'obtient sous forme de poudre rouge rose qui se produit quand on précipite un sel de cobalt par une solution de potasse ou de soude à l'abri du contact de l'air. On a d'abord un sous-sel bleu qu'un excès d'alcali ramène peu à peu, surtout à chaud à l'état d'hydrate rose. Si la précipitation se fait au contact de l'air, il se forme un peu de sesquioxyde qui donne une teinte sale à la couleur ; au contact prolongé de la potasse et de l'air, il se forme une liqueur bleue qui se décolore à la longue, à froid et instantanément par l'ébullition, en laissant précipiter du sesquioxyde hydraté (Co^2O^3,2HO).

1208. **Oxyde anhydre.** — La calcination de l'hydrate ou du carbonate de cobalt, donne une poudre vert olive d'oxyde anhydre, qui absorbe de l'oxygène quand on le chauffe au contact de l'air. On l'obtient cristallisé par les mêmes méthodes indiquées pour l'oxyde de nickel.

Il est facilement réductible, à une température peu élevée, par le charbon et l'hydrogène. Il se dissout dans les fondants tels que le borax et les sels de phosphore en produisant une magnifique coloration bleue, très-intense, ce qui permet de reconnaître des traces de cobalt. L'oxyde de cobalt s'unit aussi par voie sèche avec divers oxydes métalliques, en donnant des combinaisons d'une belle couleur, rose avec la magnésie, verte avec l'oxyde de zinc (vert de Rinmann) et bleu avec l'alumine. On les obtient ordinairement en précipitant par le carbonate de soude le mélange des deux sels et calcinant fortement le précipité obtenu.

Sesquioxyde, Co^2O^3.

1209. La calcination ménagée de l'azotate donne un sesquioxyde d'un brun noir foncé, qu'une température plus élevée transforme en oxyde intermédiaire (Co^3O^4?).

L'hydrate de sesquioxyde s'obtient en précipitant un sel de cobalt par un hypochlorite alcalin, ou en faisant passer un courant de chlore dans une solution de potasse tenant en suspension de l'hydrate ou du carbonate de cobalt. Desséché, il constitue une masse noire, à cassure vitreuse. Une faible élévation de température le transforme en oxyde anhydre. On ne peut le combiner aux acides minéraux sans le décomposer, il ne se

dissout bien que dans l'acide acétique avec lequel il donne une liqueur d'un jaune brun d'où les acides forts le précipitent en brun.

Chlorure de cobalt, CoCl.

1210. Le cobalt en poudre chauffé dans un courant de chlore se combine à ce gaz avec dégagement de lumière. Le chlorure anhydre formé se sublime en écailles bleues. Le chlorure hydraté s'obtient en dissolvant le carbonate dans l'acide chlorhydrique. La dissolution, d'un beau rouge cramoisi, laisse déposer par évaporation des cristaux rouge groseille ($CoCl + 6HO$) qui sont isomorphes avec le chlorure de nickel.

Ce sel possède la singulière propriété de devenir bleu, quand on ajoute à sa dissolution de l'acide chlorhydrique concentré ou quand on le porte à une température convenable. Dans ce dernier cas, la dissolution reprend sa couleur en refroidissant. Lorsqu'on écrit avec une dissolution étendue de chlorure de cobalt, on obtient des caractères à peine visibles ; mais si l'on chauffe légèrement le papier sur lequel on les a tracés, ils apparaissent avec une belle teinte bleu foncé, pour disparaître ensuite, si l'on n'a pas trop chauffé le papier. Le chlorure de nickel peut s'employer au même usage, et les encres de sympathie sont le plus souvent composées d'un mélange de ces deux chlorures.

Il est probable que ce phénomène est dû à la production d'un chlorure de cobalt anhydre bleu. Proust en évaporant une solution devenue bleue, dit avoir obtenu des cristaux anhydres de cette couleur. Une élévation trop considérable de la température amène la production de sels basiques d'un vert bleu et un dégagement d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de cobalt anhydre absorbe l'ammoniaque avec dégagement de chaleur et donne un chlorure qui correspond sans doute au chlorure ammoniacal de nickel ($CoCl + 3AzH^3$)[1].

Bromure et iodure de cobalt.

1211. Le bromure s'obtient comme le chlorure; anhydre, il constitue un composé vert fusible ; hydraté, il donne des cristaux rouges déliques-

[1] H. Rose, a trouvé qu'il se forme le composé ($CoCl + 2AzH^3$). Mais ce produit résulte probablement de la décomposition du chlorure à 3 équivalents d'ammoniaque qui se produirait à une basse température, ce chimiste n'ayant pris aucune précaution pour éviter l'élévation de température.

cents. On connaît aussi un bromure ammoniacal ($CoBr + 3AzH^3$). L'iodure a toutes les propriétés principales du bromure. Il donne avec l'ammoniaque deux combinaisons $CoI + 3AzH^3$ et $CoI + 2AzH^3$.

Fluorure de cobalt.

1212. Le fluorure de cobalt, s'obtient en dissolvant le carbonate de cobalt dans l'acide fluorhydrique; évaporé avec un excès d'acide fluorhydrique, il donne de petits cristaux rouge rosé, qu'un excès d'eau décompose. Il donne avec les fluorures alcalins des sels doubles peu solubles. Le fluosilicate de cobalt ($CoFl + SiFl^2 + 6HO$) cristallise en prismes hexagonaux réguliers, d'un rouge clair (même forme cristalline que le fluosilicate et le fluostannate de nickel).

Sulfures de cobalt.

1213. On peut le préparer comme le sulfure de fer, en mettant le métal au contact du soufre en vapeur à une température élevée. On obtient ainsi une masse grise feuilletée ayant l'éclat métallique.

Le sulfure hydraté, prend naissance quand on verse un sulfure alcalin dans un sel de cobalt ou lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans un sel de cobalt additionné d'acétate. C'est un précipité noir, qui se transforme lentement à l'air en sulfate de cobalt, peu attaquable par les acides étendus. Il est insoluble dans les sulfures alcalins.

Il existe un sulfure naturel de cobalt Co^5S^4 qui contient toujours beaucoup de nickel et que l'on n'a pas reproduit.

Arséniure de cobalt.

1214. L'arséniure de cobalt $CoAs^2$ (cobalt arsenical, smaltine) cristallise dans le système régulier; il a un éclat argentin. La *cobaltine* ou cobalt gris ($Co^2As^2 + CoS^2$) est une combinaison d'arséniure et de sulfure de cobalt, cristallisée également dans le système cubique, et que l'on trouve surtout en Suède à Tunaberg. Le minéral a un éclat métallique très-vif, une couleur rougeâtre; il renferme ordinairement très-peu de nickel.

PRINCIPAUX SELS DE COBALT.

Sulfate de cobalt.

1215. On peut facilement préparer le sulfate de cobalt à l'état de pureté, au moyen du *cobalt gris*. On réduit ce minerai en poudre fine que l'on

grille dans un moufle d'essayeur, on y ajoute de temps en temps de petites quantités de poudre de charbon pour réduire l'arséniate qui aurait pu se former et l'on continue la série de grillages et de réductions jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. On traite le produit grillé par l'acide sulfurique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique ; on étend la dissolution et on la fait bouillir avec de la craie pour précipiter le fer, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui élimine les traces de cuivre et des métaux analogues. On filtre et on concentre ; la liqueur refroidie donne alors des cristaux de sulfate pur parce que le minerai est exempt de nickel.

Le sulfate de cobalt, cristallisé à la température ordinaire avec 7 équivalents d'eau, entre 20 et 50 avec 6 équivalents ; dans l'acide sulfurique avec 4 équivalents. Ces divers hydrates ont les formes cristallines des sulfates correspondants du manganèse, du fer et du nickel.

Le sulfate de cobalt ($CoO,SO^3 + 7HO$) est efflorescent, insoluble dans l'alcool, soluble dans 24 parties d'eau froide. Il se déshydrate et peut même être calciné sans se décomposer.

On le trouve dans la nature (cobalt sulfaté ou rhodalose).

Il existe un sulfate de cobalt ammoniacal $CoO,SO^3 + 3AzH^3$, un sulfate double de cobalt et d'ammoniaque $CoO,SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 6HO$ et un sulfate double de cobalt et de potasse $CoO,SO^3 + KO,SO^3 + 6HO$ isomorphe avec le précédent et les sels magnésiens.

Ces deux derniers sels peuvent même s'unir équivalent à équivalent avec les sels correspondants, de la série magnésienne, sans que la forme du composé en soit altérée.

Azotate et azotite de cobalt.

1216. On l'obtient en cristaux d'un beau rouge cramoisi (tables rhomboïdales obliques) en évaporant la solution du carbonate dans l'acide azotique. Ces cristaux sont déliquescents dans l'air humide, ils contiennent 6 équivalents d'eau d'hydration dans lesquels ils fondent à 100°. La masse fondue devient violette et se décompose à une température plus élevée en oxyde, non avec dégagement d'acide hypoazotique. Sa dissolution étendue peut aussi servir d'encre sympathique.

La solution d'azotate de cobalt, traitée par l'azotite de potasse donne un beau précipité jaune cristallin très-peu soluble dans l'eau froide, et que l'on peut utiliser pour séparer le cobalt du nickel qui ne donne pas de précipité dans ces circonstances, à moins que la dissolution ne contienne de la baryte, de la strontiane ou de la chaux (1203).

Ce précipité jaune est un azotite double de cobalt et de potasse dont la composition varie suivant que la précipitation s'effectue dans les liqueurs neutres ou acides. Dans une liqueur neutre, le précipité forme de petits cubes microscopiques, il a pour formule :

$$3(CoOAzO^5 + KO,AzO^5) + HO.$$

Dans des liqueurs acidulées par l'acide acétique, sa composition est différente :

$$2CoO,3AzO^5 + 3(KO,AzO^5) + 3HO.$$

L'azotite d'ammoniaque donne un composé correspondant à ce dernier sel double (Ordmann).

Phosphates de cobalt.

1217. Le phosphate de cobalt ($3CoO, PhO^5 + 8HO$) s'obtient en versant du phosphate de soude dans un sel de cobalt, sous forme de précipité floconneux bleu rougeâtre, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'ammoniaque comme tous les sels de cobalt. Ce précipité encore humide, mélangé avec 8 parties d'alumine en gelée, donne par la calcination, la belle matière bleue, connue sous le nom de bleu Thenard. Le phosphate de cobalt en présence d'un excès de sel de cobalt se transforme à la longue en petits cristaux rouges de phosphate $2CoO,HO, PhO^5HO$ (Bœdecker). En maintenant, au contraire, le phosphate de cobalt au contact d'un grand excès de phosphate de soude à 80° environ durant 15 à 20 jours, il se dissout en donnant une liqueur bleue qui laisse déposer des cristaux aplatis d'une couleur bleue magnifique d'un phosphate double :

$$3CoO,PhO^5 + 2NaO,HO,PhO^5 + 8HO \text{ (Hᵉ Debray).}$$

Lorsqu'on fait bouillir la dissolution de phosphate acide obtenue en faisant digérer de l'acide phosphorique avec du carbonate de cobalt, il se précipite un phosphate cristallisé $2CoO, HO, PhO^5 + 2HO$. Ce sel chauffé en vases clos à 250° se dédouble en phosphate acide et en phosphate tribasique rouge ($3CoO, PhO^5 + 2HO$).

Phosphates ammoniaco-cobaltiques. — Le phosphate d'ammoniaque détermine dans les sels de cobalt un précipité gélatineux qui se transforme rapidement en une poudre cristalline $2CoO\ AzH^4O, PhO^5 + 12HO$, qui correspond exactement au phosphate ammoniaco-magnésien, et que l'eau bouillante décompose de la même manière (M. Chancel).

Ce phosphate mis en digestion avec une dissolution un peu acide de phosphate d'ammoniaque, se transforme complétement en cristaux roses très-nets et volumineux de phosphate $CoO, AzH^4O, HO, PhO^5 + 4HO$.

Carbonates de cobalt.

1218. Lorsqu'on précipite un sel de cobalt, par un carbonate alcalin, on obtient comme pour la magnésie et le nickel un précipité d'hydrocarbonate de composition variable ; mais ce précipité mis en digestion prolongée à 20 ou 25°, avec un excès de bicarbonate de soude ou d'ammoniaque se transforme peu à peu en carbonate neutre hydraté $3(CoO,CO^2) + 2HO$ (H^i Sainte-Claire Deville). Vers 0°, le sel contient 6 équivalents d'eau. De Senarmont a obtenu le carbonate anhydre, en petits rhomboïdes roses microscopiques, inattaquables à part par les acides azotique et chlorhydrique en chauffant en vases clos, vers 150°, du chlorure de cobalt avec du carbonate de chaux.

M. H^i Sainte-Claire Deville a obtenu plusieurs carbonates doubles de cobalt en laissant digérer à froid pendant longtemps un sel de cobalt dans un excès de bicarbonate alcalin.

Nous n'indiquons ici que les formules de ces composés

$$KO,HO,2CO^2 + CoO,CO^2 + 8HO$$
$$KO,CO^2 + CoO,CO^2 + 4HO$$
$$NaO,CO^2 + CoO,CO^2 + 4HO$$
$$NaO,CO^2 + CoO,CO^2 + 10HO$$
$$AzH^4O,CO^2 + CoO,CO^2 + 4HO$$
$$AzH^4O,HO,2CO^2 + CoO,CO^2 + 8HO$$
$$AzH^4O,HO,2CO^2 + CoO,CO^2 + 10.HO$$

Silicates de cobalt.

1219. On obtient un beau verre bleu, en chauffant le minerai de cobalt grillé avec du sable et de la potasse. Ce verre est connu sous le nom de smalt. Réduit en poudre impalpable, il constitue l'*azur* avec lequel on donnait autrefois une teinte bleue au papier, au linge, etc. L'outremer a remplacé l'azur dans un grand nombre d'applications.

CARACTÈRES DES SELS DE COBALT.

1220. Les sels de protoxyde de cobalt donnent des dissolutions qui ont une couleur variant du rose fleur de pêcher au rouge grenat, suivant leur degré de concentration. Les sels cristallisés sont rouges. Quand ils sont desséchés ils deviennent souvent bleus.

Potasse. — Précipité bleu qui devient rose par un excès d'alcali, et prend une teinte vert sale en se suroxydant.

Ammoniaque. — Précipité bleu qui devient vert et se dissout dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge d'hydrocarbonate.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité rouge, soluble dans les sels ammoniacaux.

Phosphate de soude. — Précipité bleu de phosphate de cobalt.

Arséniate de soude. — Précipité rose.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité dans des liqueurs acides, précipité noir dans les liqueurs additionnées d'acétate de soude.

Au chalumeau, la coloration du borax et du sel de phosphore est un caractère extrêmement sensible du cobalt.

Comme pour le nickel, l'acide tartrique et beaucoup de matières organiques, empêchent la précipitation de l'oxyde par la potasse, mais n'empêchent pas sa précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque.

1221. **Séparation du nickel et du cobalt.** La séparation des oxydes de nickel et de cobalt, qui sont presque toujours réunis, est une opération analytique difficile.

S'il s'agit de reconnaître la présence du cobalt dans le nickel et de préparer des oxydes purs des deux métaux on peut avoir recours à la méthode suivante due à Laugier.

On précipite les deux oxydes par l'acide oxalique qui les précipite d'une manière presque absolue et l'on dissout les deux oxalates dans l'ammoniaque. La liqueur étendue d'eau, étant exposée à l'air perd peu à peu son ammoniaque et laisse déposer peu à peu de l'oxalate de nickel, blanc verdâtre, l'oxalate de cobalt reste en dissolution dans une liqueur rose-rouge. Quand cette couleur se manifeste, on décante le liquide, il se forme un nouveau dépôt d'oxalate de nickel ; ce n'est qu'après un temps très-long que l'oxalate rose de cobalt, se précipite. Il est difficile de saisir le moment où la séparation est complète, mais à la condition de perdre un peu d'oxalate de cobalt et de nickel, on peut obtenir chacun d'eux séparément dans un grand état de pureté, ou même constater la présence de très-petites quantités de cobalt dans un sel de nickel.

La méthode la plus pratique de séparation des deux métaux, consiste à ajouter à la dissolution des deux oxydes, neutralisée par la potasse de

l'azotite de potasse. On acidule par l'acide acétique, et on laisse reposer le tout pendant un ou deux jours, et on filtre pour recueillir le précipité jaune de cobalt qui s'est formé. On suppose que la liqueur ne contient pas de chaux, de strontiane ou de baryte parce que le nickel forme avec les bases et la potasse des azotites triples peu solubles.

Bases ammoniaco-cobaltiques (Cobaltamines).

1222. Les sels de cobalt s'unissent facilement à l'ammoniaque sèche ou dissoute. Dans les deux cas, la combinaison ayant lieu à l'abri du contact de l'air, 3 équivalents d'ammoniaque s'unissent à un équivalent de sel de cobalt. Mais si la réaction a lieu au contact de l'air ou de certains corps oxydants, il se forme des composés particuliers, qui sont des sels de bases résultant de l'union du sesquioxyde de cobalt (ou même du bioxyde) avec un certain nombre d'équivalents d'ammoniaque ou des composés binaires correspondants à ces bases. La découverte et l'étude de la plupart d'entre elles ont été faites par M. Fremy; nous n'indiquerons ici que les formules des principaux sels des bases cobaltiques actuellement connues.

SELS DE FUSCOCOBALTIAQUE.

Azotate. . $Co^2O^3,4AzH^3,2AzO^5 + 3HO$.
Sulfate. . $Co^2O^3,4AzH^3,2SO^3 + 4HO$.
Chlorure. $C^2OCl^2,4AzH^3 + 3HO$.

SELS DE ROSÉOCOBALTIAQUE.

Azotate. . $Co^2O^3,5AzH^3,3AzO^5 + 2HO$.
Sulfate. . $Co^2O^3,5AzH^3,3SO^3 + 5HO$.
Chlorure. $Co^2Cl^3,5AzH^3 + 2HO$.

Ces derniers sels perdent leur eau à 100°, et changent de couleur; plusieurs chimistes admettent qu'ils se transforment alors en sels d'une base isomère à la précédente, la purpuréo-cobaltiaque

SELS DE LUTÉOCOBALTIAQUE.

Azotate. . $Co^2O^3,6AzH^3,3AzO^5$
Sulfate. . $Co^2O^3,6AzH^3,3SO^3 + 5HO$ ou (4HO d'après M. Fremy).
Chlorure. $Co^2Cl^3,6AzH^3$.

SELS D'OXYCOBALTIAQUE.

Azotate. . $Co^2O^4,5AzH^3,2AzO^5 + 2HO$.
Sulfate. . $Co^2O^4,5AzH^3,2SO^3 + 2HO$.

A ces quatre séries de composés, il convient d'ajouter les sels xanthocobaltiques de MM. Gibbs et Genth, dont la base ne diffère d'après M. Braun, de la roséocobaltiaque de M. Fremy que par la substitution

d'un équivalent de bioxyde d'azote à un équivalent d'oxygène. Cette base ne se combine qu'à deux équivalents d'acide.

SELS XANTHOCOBALTIQUES.

Sulfate. .	$Co^2O^2 (AzO^2), 5AzH^3, 2SO^3$.
Azotate. .	$Co^2O^2Azo^2, 5AzH^3, 2AzO^5$.
Chlorure.	$CoCl^2AzO^2, 5AzH^3$.

M. Kunzel faisant agir du sulfite d'ammoniaque sur les sels roséocobaltiques, additionnés d'ammoniaque, a obtenu des sulfites qui ont pour formule

$$Co^2O^3, 2AzH^3, 3SO^2 + 5HO$$
$$\text{et } Co^2O^3, 3AzH^3, 3SO^2 + HO.$$

Le sesquioxyde de chrome donnerait ainsi naissance à 5 bases différentes en se combinant à 2, 3, 4, 5 et 6 équivalents d'ammoniaque.

On a essayé de préparer l'oxyde roséocobaltique et lutéocobaltique en traitant leur sulfate par la baryte ; on les obtient en solution fortement alcalines sans pouvoir les faire cristalliser. M. Braun a fait agir l'amalgame de sodium, sur les sels de bases ammoniaco-cobaltiques dans l'espoir d'obtenir les ammoniums correspondants, mais l'hydrogène qui se produit au contact du sodium et de l'eau, réduit seulement des sels et les ramène à l'état de sels de protoxyde.

CHAPITRE XIV

ZINC, CADMIUM ET INDIUM

Nous réunissons dans le même chapitre le zinc et les deux autres métaux, que l'on a découverts dans les minerais d'où l'on extrait le zinc. Le zinc s'extrait de la *calamine* (hydrocarbonate de zinc naturel) ou de la *blende* (sulfure de zinc), que l'on ramène à l'état d'oxyde par le grillage. L'oxyde ou le carbonate chauffés avec du charbon donnent du zinc qui distille et que l'on recueille dans des appareils convenablement disposés (Voy. *Métallurgie*).

La blende de Silésie contient toujours du cadmium; ce métal plus volatil que le zinc distille le premier, on le trouve dans les poussières brunes qui se forment dans les premières heures de la distillation dans les appareils de condensation. Ces poussières doivent leur couleur à de l'oxyde de cadmium formé sous l'influence de l'air; on les mélange avec du charbon et on les soumet à une nouvelle distillation dans une cornue de fonte. On obtient ainsi un alliage de zinc et de cadmium d'où l'on extrait facilement ce métal à l'état de pureté.

La plupart des blendes et en particulier la blende de Freyberg[1], contiennent aussi de l'indium, métal volatil comme le zinc et donnant comme lui un chlorure volatil. C'est en examinant au spectroscope du chlorure de zinc fait avec le métal de Freyberg, que MM. Reich et Richter ont découvert ce métal qui est caractérisé par deux raies bleues (1863). C'est le quatrième métal dont la découverte est due à l'analyse spectrale.

L'insolubilité de son oxyde dans l'ammoniaque, permet de le séparer facilement des oxydes de zinc et de cadmium qui y sont solubles.

[1] 100 kilogrammes de blende de Freyberg, contiennent 25 à 30 grammes d'indium.

Le zinc est connu en Europe depuis le douzième siècle, sous le nom d'*étain* des Indes. Il a été exploité d'abord en Chine par des procédés qui ont été importés en Angleterre en 1770. Le cadmium beaucoup plus rare, n'est connu que depuis 1817, où il a été signalé comme corps particulier par Stromeyer, dans certains échantillons d'oxyde de zinc qu'il avait rencontré dans les pharmacies du Hanovre. Ces oxydes dissous dans un acide et traités par l'acide sulfhydrique donnaient un précipité jaune (sulfure de cadmium), que plusieurs personnes prirent pour un précipité de sulfure d'arsenic. Hermann, propriétaire de la fabrique de Schönebeck, d'où venait cet oxyde, découvrit au commencement de 1818, dans le produit suspecté le métal nouveau, dont Stromeyer avait récemment signalé l'existence. Son nom vient de *cadmia fossilis ;* c'est ainsi que le minerai ordinaire de zinc était désigné autrefois.

ZINC, Zn = 33.

1223. **Préparation du zinc pur.** — Le zinc du commerce contient toujours un peu de plomb, de fer et de carbone ; il renferme rarement de l'arsenic; dans ce cas, il donne de l'hydrogène mélangé d'arséniure d'hydrogène quand on le dissout dans les acides. On lui enlève facilement son arsenic en chauffant dans un creuset un mélange de 4 parties de zinc en limaille et de 1 partie d'azotate de potasse, disposés par couches alternatives, et en terminant par une couche de salpêtre. Le sel fond d'abord et recouvre toute la surface du zinc d'une couche liquide, et, à un moment donné, il se produit une vive déflagration, pendant laquelle tout l'arsenic et une portion du zinc s'oxydent. Le métal restant se rassemble au fond du creuset.

En distillant ce zinc ou le métal du commerce exempt d'arsenic dans une cornue de grès, on le sépare du fer et du charbon qui y sont contenus, mais il retient toujours une trace de plomb entraînée par la vapeur du zinc. On n'obtient ce métal dans un état de pureté absolue qu'en distillant un mélange d'oxyde de zinc pur (1229) et de charbon de sucre dans une cornue de porcelaine.

1224. **Propriétés.** — Le zinc est un métal blanc bleuâtre, dont la texture est cristalline. S'il est pur, on peut le marteler et le réduire en feuilles à la température ordinaire, mais le zinc du commerce est toujours un peu cassant à froid. Il se lamine facilement, au contraire, vers la température de 150° ; il ne faut pas dépasser cette température, car il devient tellement cassant vers 205°, qu'on peut le pulvériser dans un

mortier. La densité du zinc fondu est 6,862, elle s'élève jusqu'à 7,2 par le martelage. Ce métal a une mollesse particulière qui le fait adhérer à l'outil ; il *graisse* la lime. Le plomb, qui est bien plus mou que lui, ne possède pas cette propriété ; on ne la retrouve que dans le cuivre, mais à un moindre degré, et il est remarquable que le laiton, qui est un alliage de cuivre et de zinc, *graisse* beaucoup moins la lime que ces deux métaux.

Le zinc fond à 350°, il distille à 1040°.

1225. **Action des métalloïdes.**—Le zinc ne s'altère pas dans l'oxygène pur et sec à la température ordinaire ; mais au contact de l'air sa surface se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate imperméable à l'air et insoluble dans l'eau ; cet enduit protége le reste du métal de l'oxydation. A chaud, il s'enflamme à l'air et brûle avec un vif éclat ; on utilise cette propriété dans les chandelles romaines : c'est de la limaille de zinc enflammée par de l'azotate de potasse en décomposition qui produit les étoiles brillantes projetées lors de l'explosion de ces pièces d'artifice.

Le soufre exerce sur le zinc une action remarquable, que nous avons déjà eu l'occasion de signaler ; on peut distiller du soufre sur ce métal sans que celui-ci soit altéré ; mais si l'on fait passer dans un tube un mélange de vapeurs de soufre et de zinc, il y a combinaison, accompagnée parfois d'explosion. Un mélange de zinc et de cinabre ou de persulfure de potassium fait également explosion quand on le chauffe.

Le chlore, le brome, l'iode, le phosphore et l'arsenic se combinent directement au zinc.

1226. **Action des acides.** — Les acides étendus, et surtout l'acide sulfurique, n'attaquent pas facilement le zinc pur, à moins que l'on n'opère dans des vases de platine ou de métaux peu altérables, car, dans ce cas, le métal du vase devient le pôle positif d'une pile dont le zinc est l'élément attaquable. Dans un vase de verre, l'action pourrait être absolument nulle. Le zinc ordinaire s'attaque toujours facilement dans les acides; cela tient à ce que les métaux étrangers qu'il renferme sont électro-négatifs par rapport à lui, et jouent le même rôle que le métal des vases métalliques.

Les acides chlorhydrique et sulfurique, en dissolvant le zinc, dégagent de l'hydrogène ; mais l'acide azotique donne du protoxyde d'azote ; il peut même dissoudre le zinc sans dégagement d'acide, s'il est très-étendu, et il produit alors de l'azotate d'ammoniaque. Avec l'acide sulfureux, le zinc donne un mélange de sulfite et d'hyposulfite sans dégagement d'aucun gaz.

1227. **Action des bases.** — L'oxyde de zinc est une base puissante, il peut néanmoins se combiner avec les bases énergiques. Aussi le zinc peut-il se dissoudre dans une eau alcaline, avec dégagement d'hydrogène ; il se dissout même dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, avec dégagement simultané d'hydrogène et d'ammoniaque [1].

1228. **Usages du zinc.** — On s'en sert depuis longtemps pour la fabrication du laiton, on l'emploie aussi à l'état de pureté. Comme il ne s'altère que superficiellement à l'air, en donnant un produit insoluble dans l'eau, on peut l'employer en feuilles minces et légères à couvrir les toits ou à confectionner des vases destinés à contenir l'eau ordinaire. Le seul inconvénient que présentent les toitures en zinc résulte de l'inflammabilité de ce métal ; car en cas d'incendie, le zinc, en brûlant, peut lancer de tous côtés des particules enflammées susceptibles de propager le feu à distance.

Il faut éviter avec le plus grand soin de mettre des clous en fer ou des soudures métalliques au contact des feuilles de zinc avec lesquelles on recouvre les toitures. Au contact de l'eau pluviale, les métaux formeraient avec le zinc un élément de pile dans lequel le zinc se corroderait rapidement. Aussi on agrafe simplement les feuilles les unes aux autres ; de cette manière on ne gêne pas les mouvements de contraction ou d'extension du zinc, qui sont considérables par suite des variations de température, car le zinc est le plus dilatable de tous les métaux connus.

Cette propriété du zinc, d'être électro-positif par rapport aux autres métaux usuels, permet de préserver le fer contre l'oxydation qu'il éprouve si rapidement à l'air. Il suffit, comme on l'a déjà dit, de recouvrir ce métal d'une couche de zinc. Cette opération, qui porte le nom de *galvanisation*, peut d'ailleurs s'effectuer de deux manières bien différentes. On trempe l'objet bien décapé que l'on veut galvaniser dans un bain de zinc fondu, qui s'allie superficiellement au fer, ou bien on dépose du zinc à la surface du fer par voie électro-chimique. Le second procédé n'altère en rien la solidité des pièces les plus délicates, tandis que le premier peut rendre cassants des objets un peu minces, parce que l'alliage superficiel qui prend naissance est lui-même très-cassant.

[1] D'après Boettger, lorsqu'on plonge une lame de cuivre dans la dissolution ainsi produite au fond de laquelle se trouve du zinc non dissous, on voit le cuivre se recouvrir d'une pellicule de zinc métallique réduit par le courant électrique produit par un couple dans lequel le cuivre devient l'élément attaquable et le zinc le pôle positif. On peut citer ce fait pour montrer l'influence du liquide sur le sens du phénomène électrique produit par un même couple métallique.

Il faut éviter avec soin l'usage de vases de zinc pour les préparations culinaires, à cause de la facilité avec laquelle les acides les plus faibles attaquent ce métal, en donnant des sels vénéneux et qui ont déjà été la cause de nombreux accidents.

Oxyde de zinc, ZnO = 41.

1229. **Préparation.** — On le prépare ordinairement en calcinant le carbonate basique de zinc obtenu en mélangeant à chaud deux dissolutions de sulfate de zinc pur et de carbonate de soude. Le carbonate de zinc peut contenir un peu de carbonate de soude que l'eau ne peut lui enlever; mais, en lavant l'oxyde provenant de sa calcination, on dissout facilement tout l'alcali retenu par le carbonate.

La calcination de l'azotate de zinc donne de l'oxyde de zinc beaucoup plus compacte. Enfin on obtient aujourd'hui des quantités considérables de cet oxyde, à l'état de flocons légers d'une grande blancheur, en distillant le zinc du commerce dans des cornues en terre et brûlant la vapeur dans un courant d'air qui transporte l'oxyde dans des chambres où il se dépose.

1230. **Propriétés.** — L'oxyde de zinc est blanc à la température ordinaire; chauffé, il devient jaune, et perd cette couleur quand on le refroidit. Il est infusible et fixe. Le charbon le réduit au rouge; l'hydrogène peut également le réduire, mais beaucoup plus difficilement. Aussi, quand on fait passer sur de l'oxyde de zinc fortement chauffé dans un tube un courant lent d'hydrogène, on trouve dans la partie antérieure du tube de beaux cristaux d'oxyde qui semblent avoir été sublimés[1]; on ne trouve d'ailleurs aucune trace de zinc réduit; mais, si le courant est rapide, la presque totalité du zinc est réduite, et l'on ne trouve plus que très-peu d'oxyde de zinc. Ce fait, constaté par M. H. Sainte-Claire Deville, tient à ce que le zinc provenant de la réduction de l'oxyde entraîné par le courant de vapeur d'eau décompose celle-ci à son tour un peu plus loin; quand le courant est rapide, le métal se trouve entraîné presque totalement dans des parties du tube où la température n'est plus suffisante pour la décomposition de l'eau.

L'oxyde de zinc est une base puissante, isomorphe de la magnésie;

[1] L'oxyde de zinc et beaucoup d'autres oxydes, sont vraisemblablement volatils à des températures très-élevées. D'après les expériences de M. Sidot, l'oxyde de cadmium et de zinc chauffés au rouge blanc dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'oxygène se transforment en matières cristallines qui sont transportées dans le tube.

toutefois, ce corps n'absorbe point l'acide carbonique de l'air quand il a été calciné ; mais son hydrate, qu'on peut obtenir en précipitant un sel de zinc par une quantité convenable de potasse, s'y combine avec facilité. Il s'unit aux bases et même aux oxydes indifférents, tels que l'alumine. Aussi, quand on précipite un sel de zinc par un excès de potasse, de soude ou d'ammoniaque, on voit l'oxyde, un instant précipité, se redissoudre rapidement dans un excès de réactif. Si l'on ajoute à une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque une dissolution d'alumine dans la potasse, il se précipite une combinaison des deux oxydes, soluble dans un excès d'alcali. On trouve, d'ailleurs, dans la nature un composé d'alumine et d'oxyde de zinc, ZnO,Al^2O^3, analogue au rubis spinelle et cristallisé comme lui en octaèdres réguliers.

On obtient aussi l'hydrate de zinc (ZnO,HO) cristallisé, en fixant du zinc à un morceau de fer et laissant le tout pendant quelque temps dans l'ammoniaque caustique ; il se dégage de l'hydrogène par suite de la décomposition de l'eau, et il se produit des cristaux transparents d'oxyde appartenant au système du prisme rhomboïdal droit, qui se déposent sur le zinc et sur les parois du vase.

1231. **Usages.** — L'oxyde de zinc obtenu par la combustion du zinc s'emploie dans la peinture. Cet oxyde remplace la céruse avec avantage, parce qu'il ne noircit pas, comme cette substance, sous l'influence des émanations sulfureuses. Cette différence tient à la propriété du zinc de donner un sulfure blanc, tandis que le sulfure de plomb est noir.

Pour cet usage, l'oxyde de zinc est délayé dans de l'huile, qu'on rend siccative en la faisant chauffer avec le bioxyde de manganèse ou en la mélangeant avec des sels de manganèse dont le sulfure est peu coloré. La peinture au blanc de zinc peut remplacer la peinture à la céruse dans l'intérieur des bâtiments ou pour les travaux artistiques ; mais, si on l'expose au soleil ou à l'humidité, elle paraît inférieure à l'ancienne peinture.

Cette nouvelle industrie, récemment fondée par M. Leclaire, a pris une extension considérable ; elle consomme annuellement plus de 6 millions de kilogrammes de blanc de zinc.

L'oxyde sert également à produire une nouvelle peinture sans huile ni essence, dont la découverte est due à M. Sorel. On délaye du blanc de zinc, au moment de s'en servir, dans une solution de chlorure de zinc à 58° de Baumé, additionnée d'un peu de carbonate de soude, de manière à former une peinture de consistance ordinaire, que l'on peut appliquer sur le bois, le fer et la toile. On obtient ainsi un oxychlorure

d'un beau blanc mat, qui couvre autant que la peinture à la céruse et acquiert une grande solidité : on peut, en effet, laver ou brosser cette nouvelle peinture, sans la détruire ; elle est, de plus, extrêmement économique. Malheureusement on n'a pas encore pu le colorer de diverses nuances, ce qui limite naturellement son emploi. La peinture ordinaire au blanc de zinc a pris, au contraire, une grande extension, parce qu'il a été possible, en mélangeant l'oxyde à d'autres substances exemptes de plomb, d'obtenir toutes les nuances le plus ordinairement employées dans la peinture.

Chlorure de zinc.

1232. **Préparation et usages.** — Le zinc divisé brûle dans le chlore, en donnant du chlorure de zinc anhydre ; mais on peut obtenir plus facilement ce sel en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique et évaporant la dissolution ; on obtient ainsi une masse blanche, fusible vers 100°, qui est du chlorure hydraté ; la chaleur le déshydrate sans le décomposer ; anhydre, il fond à 250°, et se volatilise au rouge.

Ce chlorure dissous est employé pour désinfecter les fosses d'aisances ; mélangé au sel ammoniac, il sert à décaper les surfaces métalliques ; on l'emploie surtout pour la fabrication de l'oxychlorure employé comme peinture (1231).

Le chlorure de zinc s'unit en plusieurs proportions avec l'ammoniaque, il forme avec les chlorures alcalins des combinaisons doubles très-solubles et déliquescentes qui contiennent un équivalent d'eau (d'après M. Schindler), et cristallisent en prismes à 6 pans.

Bromure et iodure de zinc.

1233. On les prépare en faisant digérer le métal avec du brome ou de l'iode et de l'eau. Les composés anhydres s'obtiennent en faisant passer des vapeurs de brome ou d'iode sur du zinc. Ils donnent avec l'ammoniaque et les bromures ou iodures alcalins des combinaisons correspondantes à celles que forme le chlorure.

Fluorure de zinc.

1234. Le fluorure de zinc est peu soluble dans l'eau, il se dépose en petits cristaux blancs par l'évaporation de sa dissolution. Il donne avec le fluorure de potassium, une combinaison ($KFl + ZnFl$) que l'on obtient facilement en petits cristaux grenus incolores.

On connaît un fluosilicate de zinc ($ZnFl + SiFl^2 + 6HO$) très-soluble dans l'eau qui a la forme cristalline de tous les fluosilicates du groupe magnésien ; et un fluoaluminate $ZnFl,Al^2Fl^3$, qui cristallise en longues aiguilles incolores quand on abandonne à l'évaporation spontanée le mélange des deux liqueurs.

Sulfure de zinc.

1235. **Préparation.** — *Sulfure anhydre.* — On prépare le sulfure de zinc anhydre par divers procédés ; le plus simple consiste à calciner à une température élevée un mélange de zinc et de charbon ; mais le produit ainsi obtenu n'est pas cristallisé. On obtient le sulfure de zinc cristallisé en employant le procédé suivant, dû à MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost. On fond un mélange de sulfate de zinc, de sulfure de baryum et de fluorure de calcium. Il se produit du sulfure de zinc, qui cristallise dans la gangue fusible formée par le mélange de sulfate de baryte produit dans la réaction et de fluorure de calcium. Le sulfure de zinc ainsi obtenu est cristallisé en prismes hexagonaux, comme le sulfure naturel de cadmium ; mais le sulfure obtenu par voie humide, en chauffant en vase clos un sel de zinc et un sulfure alcalin, cristallise dans le système régulier comme la blende ou sulfure de zinc naturel. On a trouvé récemment le sulfure de zinc hexagonal dans la nature ; c'est donc un nouveau corps à ajouter à la liste des substances dimorphes (Friedel).

Le sulfure de zinc amorphe, chauffé dans un courant lent d'hydrogène, se transforme en sulfure cristallisé (sulfure de zinc hexagonal), de la même manière et pour la même raison que l'oxyde, dans les mêmes circonstances. Cette transformation du sulfure amorphe en sulfure hexagonal s'effectue même dans un courant d'azote ou même en vases clos, comme l'a montré M. Sidot, par suite d'une volatilisation sensible de la matière à une haute température.

Sulfure hydraté. — Lorsqu'on verse une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque dans un sel de zinc, on obtient un précipité blanc, insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans les acides. C'est du sulfure de zinc hydraté. C'est le seul sulfure insoluble qui soit blanc.

1236. **Propriétés.** — Le sulfure de zinc grillé au rouge sombre se transforme d'abord en sulfate de zinc, puis en oxyde à une température plus élevée ; cette propriété très-importante est utilisée dans la fabrication du sulfate de zinc (1234) et dans la métallurgie du métal, que l'on

retire principalement de la *blende*. Ce sulfure naturel ne se dissout que difficilement dans les acides chlorhydrique et azotique.

PRINCIPAUX SELS DE ZINC.

Sulfate de zinc (vitriol blanc).

1237. **Préparation.** — On l'obtient comme résidu de la préparation de l'hydrogène par le zinc ; le piles voltaïques en produisent de grandes quantités ; mais on le prépare surtout en Allemagne, à Goslar (Hanovre), où l'on exploite des minerais composés de sulfure de plomb, de cuivre, d'argent, de zinc et de fer. C'est un produit secondaire que l'on obtient en grillant les minerais les plus riches en zinc et en lessivant la masse encore chaude. La dissolution évaporée donne un mélange de sulfate de zinc et de fer. Ce produit desséché est distillé dans une cornue de terre ; le sulfate de fer se décompose en donnant de l'acide sulfurique fumant et du colcotar, qui reste mélangé avec le sulfate de zinc, beaucoup plus stable. On redissout celui-ci dans l'eau et on le fait cristalliser. Ces cristaux, fondus dans leur eau de cristallisation et coulés dans des formes à sucre, donnent, en se refroidissant, une masse cristalline connue dans le commerce sous le nom de *vitriol blanc*.

Ce produit contient toujours des sulfates de fer, de cuivre et de magnésie. Il serait assez facile de lui enlever le fer et le cuivre qu'il peut contenir, mais la magnésie est difficile à séparer. Pour obtenir le sulfate de zinc pur, on dissout le zinc du commerce dans l'acide sulfurique étendu, et l'on fait passer dans la liqueur un courant de chlore pour peroxyder le fer ; on fait ensuite chauffer légèrement la liqueur avec du carbonate de zinc, qui précipite le sesquioxyde de fer, en dégageant de l'acide carbonique. La liqueur filtrée ne contient plus que du sulfate de zinc qu'on fait cristalliser.

1238. **Propriétés.** — Le sulfate de zinc est ordinairement en cristaux transparents, efflorescents à la surface, qui contiennent 7 équivalents d'eau et sont isomorphes de ceux de sulfate de magnésie. Sa saveur est âpre et styptique. Ce sel est soluble dans deux fois et demie son poids d'eau froide et dans son propre poids à 100°. Il est très-peu soluble dans l'alcool. La chaleur le déshydrate d'abord, puis le décompose au rouge vif, en donnant un peu d'acide sulfurique et un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux ; il reste alors de l'oxyde de zinc. Nous avons indiqué, d'après Gay-Lussac (696), l'action remarquable que le charbon exerce sur le sulfate.

Le sulfate de zinc qui cristallise entre 45 et 55° contient 5 équivalents d'eau ; dans une dissolution contenant beaucoup d'acide sulfurique on obtient le sulfate $ZnO,SO^3 + 2HO$. A 100° le sel ne retient plus qu'un équivalent d'eau dans lequel il peut fondre.

Le sulfate de zinc sec ou en dissolution absorbe le gaz ammoniac et peut se combiner à 1, 2 ou 3 équivalents de ce corps. La chaleur chasse l'ammoniaque de ces combinaisons sans détruire le sulfate de zinc. Il forme aussi des combinaisons doubles facilement cristallisables, avec beaucoup d'autres sulfates, et en particulier avec les sulfates alcalins et ceux de magnésie et de fer.

On connaît plusieurs sulfates basiques de zinc hydratés, quand on les calcine, ils perdent leur eau et se transforment en un mélange de sulfate neutre soluble et d'oxyde de zinc insoluble. On les obtient en chauffant le sulfate neutre de zinc avec de l'hydrate, ou en précipitant incomplétement le sulfate par la potasse.

1239. **Usages.** — On l'emploie surtout pour la désinfection des fosses d'aisances et dans la fabrication des indiennes. Il sert aussi en médecine pour les maladies des yeux, on l'employait autrefois aux mêmes usages que l'émétique avant la découverte de ce dernier sel.

Azotate de zinc.

1240. L'azotate de zinc s'obtient facilement à l'état de pureté en attaquant le zinc du commerce en excès par l'acide azotique étendu. La dissolution ne contient alors aucun des autres métaux qui sont d'ordinaire associés au zinc du commerce. L'évaporation donne des prismes aplatis, terminés par des pyramides d'azotate $ZnO,AzO^5 + 6HO$. La chaleur le décompose d'abord en sous-azotate, puis en oxyde très-dense.

Phosphates de zinc.

1241. En versant un sel de zinc dans un excès de phosphate de soude on obtient un précipité gélatineux qui se transforme en quelques jours quand on le maintient à une température comprise entre 60 et 80°, en phosphate cristallin.

$$3ZnO,PhO^5 + 4HO.$$

Avec le phosphate d'ammoniaque en excès il se produit un phosphate ammoniaco-zincique

$$2ZnO,AzH^4O,PhO^5 + 2HO,$$

qui correspond à ceux que les dissolutions de fer et de manganèse donnent dans les mêmes circonstances. Ceux de cobalt et de nickel contiennent 12 équivalents d'eau comme celui de magnésie. A 80, le phosphate ammoniaco-zincique devient anhydre

$$2ZnO,AzH^4O,PhO^5$$

tous les autres phosphates du groupe magnésien prennent ou conservent les deux équivalents d'eau.

Si les liqueurs sont acides il ne se forme plus de précipité, mais peu à peu l'évaporation spontanée laisse déposer de beaux cristaux insolubles, d'un phosphate double que l'on obtient surtout avec le chlorure de zinc

$$2ZnO,HO,PhO^5 + AzH^4O,2HO,PhO^5 + 2HO \text{ (H. Debray).}$$

Le phosphate de zinc peut se combiner avec l'ammoniaque. M. Demonte a obtenu un phosphate double de zinc et de cobalt en petits cristaux brillants, soyeux, d'un beau bleu ou d'un rose pur, en versant un phosphate soluble dans le mélange des deux sels métalliques. Le sel rose a pour formule

$$2ZnO,CoO,3HO,2PhO^5 + 3HO.$$

Arséniates de zinc.

1242. L'arséniate d'ammoniaque donne dans les sels de zinc, un précipité gélatineux qui se transforme lentement à 100° en un arséniate très-bien cristallisé

$$2ZnO,HO,AsO^5 + 2HO.$$

qui correspond au sel de manganèse obtenu dans les mêmes circonstances (H. Debray). M. Bette a obtenu une combinaison cristalline d'arséniate de zinc ammoniacal en précipitant un sel de zinc en solution ammoniacale par de l'arséniate de soude. Le précipité d'abord floconneux, se transforme facilement en cristaux qui ont pour formule

$$3ZnO,AsO^5 + AzH^3,3HO.$$

Carbonates de zinc.

1243. Le carbonate neutre de zinc constitue la calamine, l'un des minerais d'où l'on extrait actuellement le zinc. Ce carbonate naturel est cristallisé en rhomboèdres, comme les carbonates de chaux et de magnésie. On peut reproduire ce composé en chauffant un mélange de

carbonate alcalin et de sel de zinc dans des tubes fermés ; à la pression ordinaire, on n'obtiendrait qu'un carbonate basique amorphe, dont la composition paraît varier avec les circonstances de la précipitation.

Mais si l'on fait digérer le précipité gélatineux obtenu avec les carbonates alcalins avec du bicarbonate d'ammoniaque, on obtient un produit dense qui est du carbonate neutre hydraté $2(ZnO,CO^2)+HO$.

M. Favre a obtenu une combinaison ammoniacale de ce carbonate $2(ZnO,CO^2)+AzH^3$ en dissolvant le carbonate récemment précipité dans une solution ammoniacale de carbonate d'ammoniaque. Le composé se dépose peu à peu en cristaux incolores.

Le carbonate de zinc forme aussi des combinaisons doubles avec les carbonates alcalins, on les obtient en laissant digérer le précipité obtenu avec le carbonate alcalin et les sels de zinc dans un excès de bicarbonate alcalin. Les formules de ces composés cristallisés sont

$$2(KO,HO,2CO^2)+3(ZnO,CO^2)+4HO.$$
$$3(NaO,CO^2)+ZnO,CO^2)+8HO. \text{ (H. Deville.)}$$

CARACTÈRES DES SELS DE ZINC.

1244. Les sels de zinc sont incolores, leur saveur est styptique, amère et nauséabonde. Leur réaction est toujours acide.

Potasse. Soude. Ammoniaque. — Précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate basique, soluble dans la potasse et l'ammoniaque, qui ne se forme que par une ébullition prolongée dans les solutions contenant une grande quantité de sel ammoniac.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de zinc, soluble dans les acides et dans les alcalis.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, à moins que le sel minéral ne soit additionné d'acétate de soude, dans ce cas la précipitation est complète.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc de sulfure hydraté.

CADMIUM Cd = 57

1245. **Préparation du cadmium pur.** — On dissout le cadmium du commerce dans l'acide sulfurique, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution étendue, le cadmium est précipité à l'état de sulfure avec du cuivre et un peu de zinc. Le précipité bien lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique; on ajoute à la liqueur du carbonate d'ammoniaque en excès, le carbonate de cadmium insoluble se précipite, ceux de cuivre et de zinc restent dissous dans un excès de réactif. Ce carbonate, lavé et desséché, est chauffé avec du charbon dans une cornue de porcelaine; le cadmium distille au rouge.

1246. **Propriétés.** — Métal blanc dont la couleur se rapproche beaucoup de celle de l'étain; il est très-mou, très-malléable et très-ductile. Il graisse la lime comme le zinc. Sa densité est égale à 8,6. Il fond à 315° et bout à 860°, en donnant une vapeur orangée qui se condense en octaèdres réguliers par un refroidissement lent. Ces vapeurs sont dangereuses à respirer. Elles brûlent vivement à l'air en donnant un oxyde brun.

Il se dissout facilement dans les acides étendus à la manière du zinc en donnant des dissolutions incolores.

Oxyde de cadmium, CdO.

1247. L'*oxyde anhydre* peut s'obtenir directement comme l'oxyde de zinc, mais il est plus simple de le préparer en calcinant le carbonate ou l'azotate. Il est d'un jaune brun plus ou moins foncé, suivant qu'il a été obtenu à une température plus ou moins élevée. (D = 6,95). Il est facilement réductible par le charbon et l'hydrogène. Cette dernière propriété permet de le séparer nettement du zinc, car l'oxyde de ce métal ne se réduit que dans un courant très-rapide de ce gaz, et à une température très-élevée (1230). La réduction de l'oxyde de cadmium peut s'effectuer dans un tube de verre et dans un courant même assez lent de gaz hydrogène.

L'*oxyde hydraté* est un précipité blanc que l'on obtient en décomposant un sel de cadmium par la potasse ou la soude en excès.

Chlorure de cadmium CdCl.

1248. On le prépare comme son analogue le chlorure de zinc. Il est fusible vers 400°, il distille vers 700° et se condense en paillettes

brillantes incolores; il est déliquescent comme le chlorure de zinc.

On connaît deux chlorures de cadmium ammoniacaux $CdCl + 3AzH^3$, et $CdCl + 2AzH^3$; le premier se forme quand on fait passer un courant de gaz ammoniac sur le chlorure anhydre. Le second résulte de la décomposition partielle du premier, il se forme aussi quand on fait refroidir une dissolution concentrée de chlorure de cadmium dans l'ammoniaque.

Le chlorure de cadmium se combine facilement avec la plupart des autres chlorures métalliques.

Bromure et iodure de cadmium.

1249. On les obtient anhydres en faisant passer du brome ou de l'iode en vapeurs, sur du cadmium fondu. Ils sont très-solubles dans l'eau, l'iodure n'est pas déliquescent.

Le bromure peut cristalliser avec 4 équivalents d'eau ; il donne ainsi que l'iodure avec l'ammoniaque et les chlorures alcalins des composés correspondants à ceux du chlorure.

L'iodure de cadmium est très-employé en médecine; en photographie on le préfère aux iodures alcalins.

Fluorures de cadmium.

1250. On obtient un fluorure anhydre, cristallisé et peu soluble, en évaporant la solution du cadmium dans l'acide fluorhydrique. Il existe aussi un fluorure double de cadmium et de silicium ($CdFl^2 + SiFl^2$) soluble et cristallisable.

Sulfure de cadmium.

1251. C'est le jaune de cadmium (jaune brillant), que l'on obtient en précipitant les sels de cadmium par l'acide sulfhydrique. Chauffé, il devient rouge cramoisi et reprend sa teinte par refroidissement. Il fond au rouge vif et cristallise par refroidissement. Mais on l'obtient en cristaux beaucoup plus nets en faisant passer un courant d'hydrogène très-lent sur du sulfure amorphe chauffé au rouge (H. Sainte-Claire Deville et Troost), ou en chauffant fortement le sulfure amorphe (M. Sidot). Ces cristaux sont des pyramides hexagonales comme ceux de la *greenockite* ou sulfure de cadmium naturel.

Le sulfure de cadmium amorphe n'est pas attaqué par les acides faibles, il ne se dissout que dans l'acide chlorhydrique concentré.

PRINCIPAUX SELS DE CADMIUM.

1252. **Sulfate de cadmium.** — Le sulfate de cadmium s'obtient en dissolvant le carbonate de cadmium dans l'acide sulfurique étendu. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise à la température ordinaire en prismes droits, à base rectangle, qui renferment 4 équivalents d'eau ($CdO,SO^3 + 4HO$). Lorsque l'évaporation se fait à chaud, on obtient un sulfate hydraté $3(CdO,SO^2) + 8HO$, qui d'après M. Hauer a la forme du sulfate de didyme, comme il en a la composition. Dans des liqueurs acides il se dépose un sulfate à un équivalent d'eau.

La chaleur déshydrate d'abord ces sulfates ; au rouge, ils perdent la moitié de leur acide, et ce n'est qu'au rouge blanc qu'ils laissent de l'oxyde de cadmium pur.

Le sulfate de cadmium est quelquefois employé en médecine comme le sulfate de zinc pour les maladies des yeux.

1253. **Carbonate de cadmium.** — Nous avons dit à propos du cadmium, comment on pouvait l'obtenir à l'état de pureté, il sert à préparer tous les sels de ce métal. Son insolubilité dans le carbonate d'ammoniaque permet de le séparer du cuivre et du zinc.

CARACTÈRES DES SELS DE CADMIUM.

1254. Sels incolores, d'une saveur métallique désagréable. Leurs dissolutions présentent les caractères suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc, insoluble.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité jaune caractéristique, insoluble dans les sulfures alcalins.

Zinc. — Précipité cristallin de cadmium.

Les sels de cadmium, chauffés dans la flamme réductrice du chalumeau, avec du carbonate de soude, donnent un globule de cadmium métallique, qui produit quand on l'oxyde à l'air un enduit rougeâtre d'oxyde de cadmium.

INDIUM In = 37,80.

1255. **Extraction.** — Le zinc de Freyberg, traité par l'acide sulfurique étendu, en quantité insuffisante pour le dissoudre totalement, laisse un résidu spongieux formé de plomb, de cuivre, de cadmium, d'arsenic et d'indium avec un excès de zinc. Ce résidu traité par son poids d'acide sulfurique concentré, s'échauffe et se prend bientôt en une masse solide grise que l'on chauffe au rouge naissant pour chasser l'excès d'acide. La masse devenue blanche est reprise par l'eau; le sulfate et l'arséniate de plomb restent insolubles ; la liqueur filtrée traitée par l'ammoniaque en excès, donne un précipité d'hydrate d'indium contenant des traces de fer, de cadmium et de zinc. Ces deux métaux et le cuivre restent en dissolution dans l'excès d'ammoniaque.

Pour purifier l'oxyde d'indium hydraté, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on ramène le fer à l'état de protoxyde, par l'acide sulfureux, et on ajoute un excès de carbonate de baryte à la liqueur, que l'on doit tenir à l'abri du contact de l'air, l'oxyde d'indium est seul précipité.

On peut aussi dissoudre l'oxyde dans l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendu, et précipiter le métal par le zinc pur, ou bien le transformer en acétate et le précipiter par l'acide sulfhydrique pour le séparer du fer. Mais en général il faut répéter plusieurs fois ces opérations pour purifier le métal.

Le métal s'extrait de l'oxyde, en réduisant, au rouge sombre, ce composé par l'hydrogène. On rassemble ensuite le métal en le fondant avec du cyanure de potassium. L'hydrogène qui sert à la réduction, entraîne un peu d'indium et brûle avec une belle flamme bleue.

1256. **Propriétés.** — L'indium métallique a à peu près l'éclat de l'argent, il est mou, ductile, et n'a pas de tendance à cristalliser comme le zinc. Il fond à 176°, mais il est moins volatil que le zinc, et par conséquent beaucoup moins volatil que le cadmium, ce qui explique pourquoi on ne le rencontre pas dans ce métal en quantité appréciable et qu'il faut toujours le chercher dans le zinc. Sa densité est de 7,2 environ.

Ses propriétés chimiques sont pour la plupart celles du cadmium et du zinc, il est insoluble dans la potasse concentrée, son sulfure hy-

draté est jaune. Il est caractérisé au spectroscope par deux raies bleues faciles à reconnaître.

1257. **Oxyde d'indium.** — L'indium fondu reste brillant à l'air quand on le chauffe peu; mais si on le chauffe brusquement au rouge, il brûle avec une flamme violette accompagnée de vapeurs brunes d'oxyde anhydre, toujours facilement soluble dans les acides. L'hydrate s'obtient en précipitant un sel d'indium par l'ammoniaque. C'est un précipité blanc gélatineux comme l'alumine, quand on le précipite à froid, beaucoup plus dense quand on opère à l'ébullition. La calcination le rend jaune. La potasse donne un précipité soluble dans un excès d'alcali, mais l'oxyde se précipite bientôt de cette dissolution.

1258. **Sulfure d'indium.** — L'indium ne se combine au soufre qu'à la température du rouge. Il se forme alors un sulfure brun, infusible, fixe. On l'obtient en écailles jaunes comme l'or mussif, en calcinant un mélange d'oxyde d'indium, de soufre et de carbonate de soude, et reprenant la masse par l'eau.

L'acide sulfhydrique précipite l'indium de sa dissolution acétique ou des autres dissolutions neutres, sous forme de sulfure jaune, assez semblable au sulfure de cadmium.

1259. **Chlorure d'indium.** — Le chlorure d'indium est blanc comme la neige, il est très-fusible et volatil comme le chlorure de zinc. Il est déliquescent. On le prépare en faisant passer du chlore sur de l'indium ou en dissolvant l'indium dans de l'acide chlorhydrique.

Il est difficile de l'obtenir cristallisé, mais il donne avec les chlorures alcalins et de lithium des combinaisons doubles cristallines.

1260. **Sels d'indium.** — Les sels d'indium sont incolores, très-solubles et difficilement cristallisables, l'acétate et le tartrate sont plus solubles à froid qu'à chaud. Le carbonate et le phosphate sont des précipités blancs gélatineux.

CARACTÈRES DES SELS D'INDIUM.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif. L'acide tartrique empêche cette précipitation.

Potasse. — Précipité blanc, momentanément soluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc, gélatineux de carbonate.

Carbonate de baryte. — Précipite complétement l'indium de ses dissolutions.

Acide sulfhydrique. — Ne précipite pas l'indium de ses dissolutions acides, les solutions neutres sont partiellement précipitées ; en présence des acétates alcalins la précipitation est complète ; sulfure jaune.

Sulfhydrate d'ammonium. — Précipité de sulfure d'indium un peu soluble dans un excès de réactif. Le sulfure ainsi précipité est blanc, mais devient jaune par la dessication.

Le zinc et le cadmium précipitent l'indium de ses dissolutions.

CHAPITRE XV

URANIUM

URANIUM U=60.

L'uranium est le dernier métal de la troisième section de la classification de Thénard, qui nous reste à étudier. Par l'ensemble de ses propriétés chimiques et physiques, il ne se rapproche nettement ni des métaux précédents ni de ceux qui suivent. Il doit donc être étudié à part.

L'uranium fut découvert en 1789 par Klaproth dans une analyse de Pechblende qui est un oxyde d'uranium mélangé à beaucoup d'autres substances (1271) ; mais il ne sut pas isoler le métal. Jusqu'en 1823, on regarda l'oxyde vert d'urane (U^3O^4) comme l'oxyde inférieur, et Arfvedson le réduisit en une poudre brune par l'hydrogène. Cette matière était considérée comme le métal réduit, lorsqu'en 1840, M. Péligot démontra que c'était un protoxyde facile à transformer en chlorure d'où l'on peut extraire le véritable uranium.

1260. **Préparation de l'uranium.** — On introduit dans un creuset de porcelaine vernissée du sodium, du chlorure de potassium, puis un mélange bien sec de ce sel et de protochlorure d'uranium (UCl). Le creuset est placé dans un creuset de plombagine, et recouvert de charbon pour empêcher l'accès de l'oxygène. On chauffe; il se manifeste une vive réaction; lorsqu'elle s'est produite on porte le creuset au rouge blanc et on le maintient à cette température pendant vingt minutes environ. On trouve dans le creuset, après refroidissement, une scorie contenant des globules d'uranium fondu. L'addition du chlorure de potassium a pour objet de modérer la réaction et de donner une scorie plus fusible.

Métal dur, peu malléable, ayant la couleur du fer, rayé par l'acier. Il s'altère à l'air et se recouvre d'une couche jaune d'oxyde. Il se dissout dans les acides étendus en donnant une solution verte de protoxyde. Il s'unit au chlore et au soufre avec dégagement de chaleur. Sa densité 18,4 le place à côté de l'or et du platine, tandis que sa facile altérabilité le rapproche des métaux communs, tels que le fer et le zinc.

OXYDES D'URANIUM.

Les mieux connus sont le protoxyde UO (ou U^2O^2), l'oxyde vert U^3O^4, et le peroxyde U^2O^5.

1261. **Protoxyde d'uranium.** — Lorsqu'on réduit à une température élevée l'oxyde vert d'urane par l'hydrogène, on obtient une poudre rouge, insoluble dans les acides, excepté dans l'acide azotique. Cet oxyde chauffé brûle avec une faible incandescence, et se transforme en oxyde vert.

On l'obtient encore en chauffant le chlorure double $U^2O^2Cl+KCl$ dans un courant d'hydrogène bien sec, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On reprend la masse fondue par l'eau qui dissout le chlorure de potassium et du chlorure uraneux vert; il reste des petits octaèdres réguliers, éclatants et presque noirs de protoxyde d'uranium. Leur poudre est d'un rouge foncé.

La réduction de l'oxalate d'uranium par l'hydrogène vers 500° donne le même oxyde, mais tout à fait pyrophorique, comme les métaux très-divisés.

L'hydrate uraneux s'obtient en précipitant par l'ammoniaque la solution du chlorure uraneux dans de l'eau privée d'air. Le précipité brun foncé est lavé avec de l'eau bouillante, et desséché dans le vide sec; la matière s'agglomère en morceaux noirs à cassure vitreuse.

L'hydrate humide est facilement soluble dans les acides étendus, il est toujours insoluble dans la potasse et le carbonate d'ammoniaque. Les acides le dissolvent moins facilement, lorsqu'il est desséché.

1262. **Oxyde vert d'uranium.** — Cet oxyde prend naissance quand on calcine au contact de l'air l'uranate d'ammoniaque (U^2O^3,AzH^4O) précipité jaune obtenu en traitant les sels jaunes d'uranium par une dissolution d'ammoniaque. Il se forme d'abord un oxyde noir qui se transforme peu à peu en oxyde vert (UO, U^2O^5); il se forme également quand on calcine au rouge l'oxyde d'uranium U^2O^3 ou son azotate.

1263. **Peroxyde d'uranium.** — On ne peut pas le préparer en précipitant ses sels par un alcali; il se combine avec les bases et forme des uranates jaunes bien définis. La calcination de l'azotate d'uranium à 250° donne cet oxyde anhydre (M. Jacquelain). Ebelmen a obtenu un hydrate $U^2O^5,2HO$ en laissant s'oxyder à l'air le précipité brun violacé (U^3O^4+Aq) qui se produit lorsqu'on expose à l'action de l'air la dissolution très-étendue d'oxalate jaune d'uranium. Enfin en évaporant à sec une dissolution alcoolique d'azotate jaune d'uranium, et reprenant par l'eau, on obtient un résidu d'une belle couleur jaune qui est un autre hydrate U^2O^5,HO, facilement soluble dans les acides.

1264. **Formule de l'oxyde d'uranium.** — Le sesquioxyde d'uranium se comporte comme l'oxyde d'un radical (U^2O^2) auquel M. Péligot a donné le nom d'uranyle. L'acide chlorhydrique ne le transforme pas en sesquichlorure, mais bien en un composé U^2O^2Cl; les sels d'uranium à oxacides rentrent tous dans le type représenté par la formule $U^2O^2.O,A$, tandis qu'ils devraient contenir 3 équivalents d'acide, si le peroxyde d'urane était comparable aux sesquioxydes de fer et d'alumine. De plus, M. Péligot a obtenu un émétique (tartrate double d'antimoine et de protoxyde) dans lequel l'oxyde d'uranyle U^2O^2,O remplace les protoxydes de potassium ou de sodium et non le sesquioxyde d'antimoine[1].

CHLORURES D'URANIUM.

1265. **Protochlorure.** — On introduit dans un tube de verre un mélange intime et préalablement calciné d'un oxyde d'uranium et de charbon; on chauffe au rouge sombre dans un courant de chlore, et il se

[1] On ajoute souvent aux preuves précédentes le fait observé par Ebelmen, de la précipitation de l'argent métallique par le protoxyde d'uranium, sans dégagement de gaz. Mais cette action ne consiste pas dans le déplacement de l'argent par le protoxyde d'uranium d'après l'équation $AgO,AzO^5 + U^2O^2 = Ag + U^2O^3,AzO^5$, comme l'a montré récemment M. Isambert.

En réalité il se forme d'abord un sel vert d'urane qui réduit ensuite l'oxyde d'argent. Les réactions qui se produisent sont donc les suivantes :

$$U^2O^2 + 2(AgO,AzO^5) = 2UO,AzO^5 + 2AgO.$$
$$\text{et}\quad 2UO,AzO^5 + 2AgO = U^2O^3,AzO^5 + AgO,AzO^5 + Ag.$$

Au contraire l'uranium métallique, en agissant sur l'azotate d'argent étendu, précipite bien de l'argent métallique; il se forme en outre de l'azotate d'urane ordinaire et de l'acide azotique.

$$2U + 3AgO,AzO^5 + Aq = 3Ag + U^2O^3,AzO^3 + 2AzO^3 + Aq.$$

forme un protochlorure volatil dont la vapeur est rouge et qui se condense à peu de distance de la partie chauffée en octaèdres réguliers d'une couleur verte foncée et dont l'éclat est métallique.

C'est un corps très-déliquescent, sa solution est verte. Il ne se combine pas aux chlorures alcalins, mais comme la plupart des chlorures, il absorbe le gaz ammoniaque.

1266. **Chlorure d'uranyle** U^2O^2Cl. — S'obtient en faisant passer du chlore sur le protoxyde d'uranium U^2O^2. Il donne une vapeur jaune orange, qui se condense en longues aiguilles aplaties déliquescentes. On le prépare par voie humide en dissolvant l'oxyde uranique dans l'acide chlorhydrique. On évapore jusqu'à consistance sirupeuse et l'on fait cristalliser dans le vide sec. Il se depose des tables obliques, déliquescentes, solubles dans l'alcool et l'éther.

Le chlorure d'uranyle s'unit aux chlorures de potassium et d'ammonium, et donne des composés que l'on peut obtenir en beaux cristaux jaunes par l'évaporation du mélange de leurs solutions. Les formules de ces sels sont :

$$KCl + U^2O^2.Cl + 2HO \quad \text{et} \quad AzH^4Cl + U^2O^2Cl + 2HO.$$

On ne connaît pas le véritable sesquichlorure d'uranium.

BROMURES D'URANIUM.

1267. Le protobromure hydraté s'obtient en cristaux verts en dissolvant l'hydrate de protoxyde dans l'acide bromhydrique, mais lorsqu'on dissout l'oxyde jaune d'uranium dans cet acide, on obtient un oxybromure U^2O^2Br en aiguilles jaunes, très-solubles dans l'eau et l'alcool. Cet oxybromure se combine avec les bromures alcalins comme le chlorure d'uranyle.

Les iodures et les fluorures sont peu connus. On sait toutefois que le produit résultant de l'action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde jaune d'uranium est un oxyfluorure.

1268. **Sulfure d'uranium.** — On l'obtient en combinant le soufre et l'uranium à chaud, ou en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur du protoxyde d'uranium fortement chauffé; peu étudié. Il en est de même du sulfure d'uranium obtenu en précipitant les sels uraneux par le sulfhydrate d'ammoniaque.

SELS DE PROTOXYDE D'URANIUM.

Ils ont été découverts par M. Péligot.

1269. **Sulfate uraneux**. $UO,SO^3 + Aq$. — Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à une dissolution un peu concentrée de chlorure vert, la liqueur se prend en masse; on évapore au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique et l'on dissout le résidu dans l'eau et on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée. On obtient des prismes droits rectangulaires, d'un beau vert foncé contenant 4 équivalents d'eau de cristallisation, si l'eau mère contient un assez grand excès d'acide sulfurique; le sel se déssècherait en un vernis vert, si l'acide n'était pas en excès.

Ebelmen a obtenu un autre sel à 2 équivalents d'eau, en dissolvant l'oxyde vert U^3O^4 dans de l'acide sulfurique concentré, y ajoutant de l'eau puis de l'alcool, en quantité insuffisante pour précipiter le sel et exposant la liqueur à la lumière solaire directe dans un flacon fermé. Sous cette influence, l'alcool réduit l'oxyde uranique, et l'intérieur du vase se tapisse de cristaux du sel UO,SO^3+2HO, insoluble dans l'alcool.

Le sulfate uraneux donne des sels doubles avec les sulfates alcalins. Les autres sels de protoxyde d'uranium sont peu intéressants; on peut les préparer directement en dissolvant le protoxyde hydraté dans les acides. Il n'existe pas de carbonate uraneux.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

SELS JAUNES D'URANIUM.

Sulfates d'urane.

1270. **Sulfate neutre** $(U^2O^2)\,O,SO^3 + 3HO$. — On dissout le protoxyde ou l'oxyde vert dans de l'acide sulfurique additionné d'un peu d'acide azotique, on évapore à siccité de manière à chasser l'excès d'acide sulfurique et l'on reprend par l'eau. La liqueur évaporée dans le vide sec donne des cristaux jaunes, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Une partie d'eau dissout un peu plus de deux parties de ce sel à 22°5 et 5 parties et demie à l'ébullition. Il se dissout dans 25 parties d'alcool à froid.

En dissolvant ce sel dans l'acide sulfurique concentré, on obtient des sels plus acides que l'eau décompose.

On connaît des sulfates doubles d'uranium et de potasse et d'ammoniaque qui ont pour formule

$$KO,SO^3 + (U^2O^2)O,SO^3 + 2HO \quad \text{et} \quad AzH^4O,SO^3 + (U^2O^2)O,SO^3 + 2HO.$$

Azotate d'uranium $(U^2O^2)O,AzO^5 + 6HO$.

1271. **Préparation.** — C'est ordinairement avec l'azotate d'uranium que l'on prépare tous les autres composés de ce métal; on obtient ce sel en traitant la pechblende (oxyde d'urane naturel très-impur) réduite en poudre fine par l'acide azotique. La pulvérisation de cette matière ne se fait bien que lorsqu'elle a été *étonnée*, c'est-à-dire chauffée au rouge et projetée dans l'eau. On évapore à sec la dissolution, et l'on reprend par l'eau; il reste un dépôt de sulfate de plomb, de sous-sulfate et d'arséniate de fer. On évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse; elle laisse bientôt déposer des cristaux que l'on purifie en les dissolvant et en les faisant cristalliser dans l'éther où ils sont solubles.

On fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans les eaux-mères ; on précipite ainsi le cuivre, le plomb, l'arsenic et on évapore de nouveau et l'on purifie les cristaux par un traitement à l'éther. Ce traitement a l'inconvénient d'être coûteux.

Il est plus économique d'employer le procédé suivant indiqué par Wöhler, qui pourrait être suivi dans une analyse de pechblende.

Dans la pechblende, l'oxyde vert d'urane est accompagné de diverses substances étrangères en quantités variables, on y trouve de la silice, du fer, du nickel, du cobalt, du zinc, du cuivre, du bismuth, du plomb, du manganèse, de l'arsenic, de l'antimoine, du soufre (à l'état de sulfures métalliques), de la chaux, de la magnésie et même parfois du vanadium et du sélénium. Il est souvent difficile de séparer mécaniquement tous ces corps, ce qui rend l'analyse de la pechblende longue et difficile. On en retire l'oxyde d'uranium comme il suit :

Le minerai réduit en poudre fine est mis à digérer avec de l'acide sulfurique moyennement concentré et l'on ajoute au mélange par petites portions de l'acide azotique, jusqu'à ce que la partie non dissoute soit transformée en poudre blanche. On évapore alors la plus grande partie de l'acide sulfurique, on reprend la matière par beaucoup d'eau chaude, on laisse refroidir, il se produit un dépôt de silice, de sulfate de plomb, de sulfate basique et d'arseniate de bismuth.

La dissolution filtrée étant chauffée vers 60°, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus, et on laisse déposer pendant vingt-quatre heures dans un vase bien fermé. Le précipité noir renferme l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, le reste du plomb et du bismuth.

Après avoir chassé l'hydrogène sulfuré par l'ébullition, on peroxyde

la liqueur par l'acide azotique, et on verse de l'ammoniaque en excès qui donne un précipité jaune de sesquioxyde de fer et d'uranate d'ammoniaque qui entraînent avec eux un peu de nickel, de cobalt, de zinc, de chaux et de magnésie. On traite à chaud ce précipité par une solution de carbonate d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque, et on le laisse quelque temps en digestion, pour dépouiller l'oxyde de fer insoluble de l'uranate d'ammoniaque qui se dissout. Quand le précipité a pris nettement la teinte du sesquioxyde de fer, on le filtre à chaud.

La liqueur est ordinairement jaune; elle est rouge si elle contient un peu de cobalt ; dans tous les cas elle laisse déposer par refroidissement des cristaux de carbonate double d'ammoniaque et d'oxyde d'urane qu'on rassemble et qu'on lave à l'eau froide. Leur calcination donne de l'oxyde vert bien pur.

On verse dans les eaux mères réunies aux eaux de lavage du sesquioxyde de fer, du sulfhydrate d'ammoniaque goutte à goutte, aussi longtemps qu'il se forme un précipité brun noirâtre que l'on filtre aussitôt.

Ce précipité est formé de sulfure de cobalt, de nickel, de zinc et de manganèse. Il reste une liqueur jaune qui, portée à l'ébullition, laisse précipiter l'urane à l'état d'uranate d'ammoniaque par suite de la volatilisation du carbonate d'ammoniaque. On filtre cet uranate et on le lave avec un peu de chlorhydrate d'ammoniaque (avec de l'eau pure il traverse les filtres). On le calcine et l'on reprend l'oxyde vert résultant, par de l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre des traces de chaux et de magnésie entraînées par l'uranate. Cet oxyde peut servir à préparer l'azotate et tous les composés de l'urane.

1272. **Propriétés.** — L'azotate d'uranium cristallise en grandes tables jaunes, les gros cristaux paraissent verdâtres; il est très-soluble dans l'eau qui en dissout le double de son poids à 18°. Fusible sans décomposition dans son eau de cristallisation. L'alcool et l'éther surtout, qui dissout très-peu de sels métalliques, le dissolvent facilement. La chaleur le décompose à 250° en peroxyde anhydre.

PHOSPHATES D'URANIUM.

1273. **Phosphate d'uranium** $2(U^2O^2)O,PhO^5 + 9HO$. — Lorsqu'on précipite une dissolution jaune d'uranium par un phosphate, le se d'uranium étant en excès, on obtient un précipité jaune qui se rassemble et se lave assez bien à chaud, et dont la composition est repré-

sentée par la formule $2(U^2O^2)O,PhO^5 + 9HO$. Ce sel calciné retient un peu moins de 20 pour 100 d'acide phosphorique. On emploie souvent cette réaction pour le dosage des phosphates ; il est bon dans ce cas d'opérer avec des solutions d'uranium et de phosphates, acidulées par l'acide acétique. Tous les phosphates solubles dans cet acide (phosphates de protoxyde) peuvent être analysés de cette manière.

1274. **Phosphates doubles.**— On trouve dans la nature un phosphate double de chaux et d'uranium $2(U^2O^2)O,CaO,PhO^5 + 8HO$ (Uranite) et un phosphate double de cuivre et d'uranium correspondant $2(U^2O^2)O,CuO,PhO^5 + 8HO$ (Chalcolithe). Le premier est jaune, le second est d'un beau vert. On n'a pas pu reproduire l'uranite, mais la chalcolithe s'obtient très-facilement en mélangeant des dissolutions d'azotate d'urane et de phosphate de cuivre obtenu en faisant digérer du carbonate de cuivre avec de l'acide phosphorique. On maintient le mélange à 50 ou 60°; au bout de quelque temps, il se produit des paillettes cristallines de chalcolithe.

Le mélange des dissolutions d'azotate jaune d'uranium et de phosphate acide de chaux donne un sel cristallisé $CaO,(U^2O^2)O,HO,PhO^5 + Aq$ qui retient des quantités d'eau variables avec la température à laquelle il s'est formé. En présence d'un excès d'azotate uranique, il se transforme en phosphate ordinaire d'uranium $2(U^2O^2)O,PhO^5,Aq$ (H[i] Debray).

CARBONATES DOUBLES D'URANIUM.

1275. On ne connaît pas de carbonates uraneux, et le carbonate uranique n'existe qu'en combinaison avec les carbonates alcalins. On prépare le sel double de potasse en précipitant l'azotate uranique par le carbonate de potasse et dissolvant le précipité lavé dans un excès de bicarbonate alcalin. En évaporant à une douce chaleur, il se forme une croûte cristalline de carbonate double anhydre $2(KO,CO^2) + (U^2O^2)O,CO^2$.

Pour obtenir le sel ammoniacal, on précipite exactement l'azotate d'urane par le carbonate d'ammoniaque, on filtre et on dissout le précipité jusqu'à saturation complète entre 60 et 80° dans du carbonate d'ammoniaque, renfermé dans un flacon bien bouché. On filtre la liqueur encore chaude pour la séparer de la partie non dissoute et on laisse refroidir lentement. Il se dépose des grains cristallins jaunes, transparents et anhydres du composé $2(AzH^4O,CO^2) + (U^2O^2)O,CO^2$ qui perd de l'ammoniaque à l'air. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Les autres sels d'uranium à acides minéraux ont peu d'intérêt. Il existe

une belle série d'acétates doubles d'urane et quelques oxalates doubles bien cristallisés.

CARACTÈRES DES SELS D'URANIUM.

Sels de protoxyde — Ces sels sont verts, leur dissolution donne avec les réactifs suivants :

Potasse et ammoniaque. — Précipité gélatineux, brun noirâtre, d'oxyde hydraté. Au contact de l'air, ce précipité devient jaune et se convertit en uranate alcalin.

Acide oxalique. — Précipité blanc verdâtre d'oxalate uraneux (UO,C^2O^3+3HO).

Acide sulfhydrique. — Rien.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir (1268).

Sels très-avides d'oxygène, que l'acide azotique transforme à froid en sels jaunes. Ils réduisent facilement les sels d'or et d'argent, avec précipitation de métal.

Sels de peroxyde. — Ces sels solides ont une couleur jaune caractéristique et présentent un phénomène de dichroïsme très-marqué. Leurs dissolutions sont jaunes, elles donnent avec les réactifs les caractères suivants :

Potasse et ammoniaque. — Précipité jaune d'uranates insolubles dans un excès d'alcali.

Carbonate de soude. — Précipité jaune soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge brun.

Acide sulfhydrique. — Rien.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Dans des liqueurs neutres ou alcalines, précipité jaune brun peu soluble dans un excès de réactif et qui se rassemble avec une grande lenteur.

Lorsqu'on laisse pendant quelque temps ce précipité au contact du sulfhydrate, dans une fiole bien bouchée pour éviter l'action de l'air qui l'altère rapidement, il devient rouge et inaltérable. On a peu étudié ces deux précipités.

CHAPITRE XVI

ÉTAIN ET TITANE

Les métaux de la quatrième section de Thénard forment trois groupes bien distincts par la nature des acides qu'ils donnent en s'unissant à l'oxygène.

1° Le premier groupe est formé par l'étain et le titane qui font l'objet de ce chapitre ; ces métaux donnent des acides analogues à l'acide silicique et rentrant par conséquent dans le type RO^2 ou $R'O^4$ ($R'=2R$);

2° Le deuxième groupe comprend l'antimoine, le vanadium, le niobium et le tantale dont les acides se rapprochent manifestement de l'acide phosphorique ;

3° Le tungstène et le molybdène, dont les acides et les composés correspondants appartiennent au type de l'acide sulfurique S^2O^6, forment le troisième groupe.

Chacun de ces groupes sera étudié dans un chapitre séparé.

ÉTAIN, Sn = 59.

Ce métal se trouve dans la nature à l'état d'oxyde facilement réductible par le charbon. Cette propriété explique pourquoi il est connu depuis la plus haute antiquité.

1276. **Propriétés physiques.** — C'est un métal aussi blanc que l'argent, à reflet légèrement jaunâtre. Il a une légère odeur, qui s'exalte par le frottement. Sa densité est égale à 7,29. Il est dépourvu d'élasticité et, par conséquent, de sonorité ; plusieurs de ses alliages sont, au contraire, remarquables par ces deux propriétés (bronze des canons, des cloches). Il est flexible, et quand on plie une baguette d'étain, elle fait entendre un cri particulier, qui semble annoncer un déchirement dans l'intérieur du métal : c'est le *cri de l'étain*.

L'étain est très-malléable ; on peut le réduire en lames très-minces,

sans qu'il soit nécessaire de le recuire; le plomb est, avec l'étain, le seul métal possédant cette propriété; tous les autres *s'écrouissent* par le travail, c'est-à-dire deviennent durs et cassants, et il faut les recuire de temps en temps pour pouvoir continuer le martelage ou le laminage. L'étain est un peu plus tenace que le plomb (545).

L'étain fond à 228°. C'est donc le plus fusible des métaux communs; aussi peut-on le fondre sur une feuille de papier qu'on place sur une plaque de tôle chauffée doucement avec une lampe à alcool. Il n'est pas volatil. L'étain peut cristalliser par un refroidissement lent; mais on obtient plus facilement des cristaux de ce métal en versant avec précaution une couche d'eau sur une dissolution concentrée de protochlorure d'étain, et en mettant une lame d'étain dans le liquide; de grands prismes brillants se déposent sur la lame au point de contact des surfaces des deux liquides. Une portion de l'étain de la lame se dissout à la place des cristaux.

1277. **Propriétés chimiques.** — L'étain s'altère peu à l'air à la température ordinaire, mais quand on le chauffe, il s'oxyde avec facilité. Aussi, toutes les fois qu'on fond de l'étain, on voit sa surface se recouvrir d'une matière grisâtre, qui est un mélange de protoxyde et de bioxyde susceptible de se transformer en bioxyde par l'action prolongée de l'air. A une haute température, il peut même s'enflammer, il brûle alors comme l'antimoine, en donnant de l'acide stannique blanc qui se sublime.

L'étain se combine directement avec la plupart des métalloïdes. Il décompose l'eau au rouge et se transforme en bioxyde d'étain. Il se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique avec dégagement de gaz hydrogène, mais la dissolution s'opère avec lenteur, et seulement quand les acides ont un certain degré de concentration. L'acide chlorhydrique concentré et chaud le dissout assez rapidement, en donnant du protochlorure d'étain. L'acide azotique attaque toujours l'étain, mais les produits de la réaction varient avec l'état de concentration de l'acide. Si l'acide marque 12 à 15° à l'aréomètre de Baumé, l'étain se dissout sans dégagement de gaz, en s'oxydant aux dépens de l'eau et de l'acide; il se forme alors de l'azotate de protoxyde d'étain et d'ammoniaque. Si, au contraire, l'acide est concentré et si l'on opère à la température d'ébullition, il se dégage du bioxyde d'azote, et l'étain passe à l'état de bioxyde, SnO^2; toutefois, il se forme encore un peu d'azotate d'ammoniaque. L'acide monohydraté pur n'exerce aucune action sur l'étain.

L'étain se dissout dans les dissolutions concentrées de potasse ou de soude, à cause de l'affinité de ses oxydes pour les alcalis; il peut même, grâce à cette propriété, se dissoudre dans les dissolutions concentrées de certains sels, tels que le sulfate de potasse, l'alun et le chlorhydrate d'ammoniaque.

1278. **Usages.** — L'étain, s'altérant peu au contact de l'air et des acides et ne donnant en outre que des sels non vénéneux à petite dose, est naturellement employé à la confection d'ustensiles destinés à contenir les matières alimentaires; on en fait des couverts, des plats, des mesures de capacité pour les boissons, etc. L'étain en feuilles minces sert à envelopper le chocolat, le thé; mais sa fusibilité ne permet point d'en fabriquer les casseroles ou autres vases destinés à la cuisson des aliments; on tourne heureusement cette difficulté par l'étamage, qui consiste à recouvrir d'une mince couche d'étain l'intérieur des casseroles de fer ou de cuivre. De cette manière, le vase, tout en possédant les propriétés de l'étain à l'intérieur, conserve l'infusibilité de la matière étamée. Voici comment on effectue l'étamage du cuivre. On saupoudre la pièce à étamer de sel ammoniacal, on la chauffe et on la frotte vivement avec un tampon d'étoupe, pour étendre le sel sur toute sa surface et la décaper; lorsqu'elle est devenue très-brillante, on met une quantité d'étain convenable sur cette pièce, que l'on maintient sur le feu; lorsque l'étain est fondu, on l'étend sur la surface de cuivre avec un morceau d'étoupe. Pour obtenir une couche plus épaisse on allie souvent l'étain à 1/10 de plomb et quelquefois à une plus forte proportion de ce métal. L'emploi de ces alliages n'est pas sans danger à cause des propriétés toxiques du plomb. On reconnait facilement la présence de ce métal dans un étamage, en touchant la surface étamée avec une baguette trempée dans de l'acide nitrique pur. Il se produit à froid une oxydation de l'alliage avec formation de bioxyde d'étain et d'azotate de plomb. On chauffe légèrement au bout de quelques minutes pour faire disparaître toute trace d'acide et l'on touche la tache pulvérulente avec un tube trempé dans une solution à 5 p. 0/0 d'iodure de potassium, qui donne de l'iodure de plomb jaune. On constate ainsi par le changement de teinte de la tache l'existence dans l'étamage de quantités de plomb qui ne dépassent même pas un centième.

OXYDES D'ÉTAIN.

On connaît deux oxydes d'étain : le protoxyde, SnO, base faible et peu importante, et le bioxyde, SnO^2, (acide stannique et métastannique.)

Protoxyde, SnO.

1279. **Préparation et propriétés.** — On traite la dissolution de protochlorure d'étain par un carbonate alcalin ; il se dégage de l'acide carbonique et il se précipite de l'hydrate de protoxyde d'étain blanc, que l'on calcine à l'abri du contact de l'air. On obtient ainsi l'oxyde anhydre sous forme de poudre lourde (D = 6,7), d'un violet noir, aussi combustible que l'amadou et qui donne, en brûlant, de l'acide stannique blanc. C'est une base faible ; c'est ce qui résulte, d'ailleurs, du mode de préparation de l'hydrate au moyen des carbonates alcalins.

L'hydrate d'oxyde d'étain joue également le rôle d'acide, il se dissout dans la potasse et dans la soude ; mais, si l'on évapore cette dissolution à un certain point de concentration, elle laisse précipiter du protoxyde anhydre en cristaux noirs assez volumineux. Toutefois, si la potasse est en grand excès, le protoxyde peut être décomposé en acide stannique, qui se combine à la potasse, et en étain métallique, qui se précipite sous forme de poudre noire.

Le protoxyde d'étain anhydre présente des propriétés physiques différentes, suivant son mode de préparation. Celui qui se dépose de la dissolution de l'hydrate dans la potasse est en cristaux noirs ; on obtient la même variété en faisant bouillir l'hydrate de protoxyde avec une eau légèrement alcaline, en quantité insuffisante pour le dissoudre. Ce même hydrate, bouilli avec l'ammoniaque, donne des cristaux anhydres de couleur olive ; mais, si, après avoir fait bouillir l'hydrate obtenu par la précipitation du chlorure par l'ammoniaque, avec un excès de réactif, on le dessèche à une douce chaleur avec le sel ammoniac formé dans la réaction, on voit cet hydrate blanc se transformer en un corps d'une belle couleur rouge. Cet oxyde, frotté avec un corps dur, se transforme en oxyde olive, identique à celui qu'on obtient par l'ébullition avec l'ammoniaque. C'est, d'ailleurs, la modification la plus stable du protoxyde, car l'oxyde noir, chauffé à 250°, éprouve une espèce de décrépitation, et chaque cristal se transforme en une infinité de lamelles de couleur olive.

Bioxyde d'étain.

1280. **Oxyde hydraté.** — On admet ordinairement l'existence de deux acides stanniques hydratés de propriétés physiques semblables, mais doués de propriétés chimiques différentes. L'un, l'acide stannique, s'obtient en décomposant le bichlorure d'étain par l'ammoniaque ou le carbonate de chaux; l'autre, l'acide métastannique, résulte de l'action de l'acide azotique concentré sur l'étain.

1281. **Acide stannique.** — L'acide stannique est une masse gélatineuse blanche, soluble, quand elle est récemment précipitée, dans les acides concentrés, dans la potasse étendue et dans l'ammoniaque. La dessiccation le transforme en acide métastannique, cette transformation s'effectue même à la longue au contact de l'eau ; à 140° elle est immédiatement complète.

1282. **Acide métastannique.** — L'acide métastannique est insoluble dans l'acide azotique et dans les autres acides étendus. Cependan l'acide sulfurique le dissout et le laisse précipiter à l'ébullition. L'ammoniaque et les alcalis étendus sont sans action sur lui. Il diffère surtout du précédent en ce qu'il donne des sels dont la formule est $MO,4HO,Sn^5O^{10}$, tandis que les sels formés par l'acide stannique ont pour formule MO,SnO^2. Ces deux acides diffèrent donc entre eux autant que l'acide hyposulfureux et l'acide pentathionique, quoiqu'ils aient comme ceux-ci la même composition centésimale.

On passe d'ailleurs facilement d'une modification à l'autre; ainsi les métastannates bouillis avec un excès de potasse se transforment en stannates. Un stannate neutre fortement chauffé se transforme en métastannate plus stable et en alcali.

L'action de l'acide azotique à 32° sur l'étain, donne à froid un bioxyde, soluble comme l'acide stannique dans l'acide azotique et dans une eau légèrement ammoniacale; il est donc probable que les propriétés différentes des deux modifications du bioxyde d'étain tiennent à la température différente à laquelle ils sont obtenus.

1283. **Acide stannique colloïdal.** — Lorsqu'on soumet à la dialyse une solution de chlorure stannique, additionnée de potasse, on obtient une gelée incolore d'acide stannique coagulée par la petite quantité d'alcali qui a traversé le dialyseur. Cette gelée, dialysée de nouveau avec quelques gouttes de teinture d'iode qui agit sur la potasse pour former un iodure et un iodate, donne une dissolution pure d'acide

stannique colloïdal, qui se prend en gelée sous l'influence de petites quantités d'acide ou d'alcali.

1284. **Oxyde d'étain anhydre.** — Les hydrates d'oxyde d'étain desséchés à la température ordinaire retiennent 2 équivalents d'eau et un seul à 100°. La calcination leur enlève complétement cette eau. On obtient encore l'oxyde anhydre par l'oxydation directe de l'étain ou de son protoxyde. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sur du bioxyde d'étain porté au rouge, celui ci se transforme en cristaux identiques à ceux de la cassitérite (oxyde d'étain naturel cristallisé en prismes à base carrée) (H. Sainte-Claire Deville). La décomposition du bichlorure d'étain par la vapeur d'eau au rouge a donné à M. Daubrée une autre forme cristalline de l'oxyde d'étain (Prisme rhomboïdal droit). Dans ces deux formes, l'oxyde d'étain est isodimorphe de l'oxyde de titane. La cassitérite est isomorphe du rutile ; la seconde forme correspond à la broockite (1319).

1285. **Usages.** — L'oxyde d'étain calciné s'emploie pour donner de l'opalescence aux verres, il entre dans la composition des émaux et du vernis de faïence. La *potée d'étain*, que l'on emploie pour polir les objets fabriqués avec des corps durs, s'obtient en calcinant à l'air de l'étain jusqu'à ce qu'il soit devenu presque blanc, le pulvérisant et le lavant par décantation pour obtenir les parties les plus tenues et le séparer des particules métalliques. Le plus souvent on calcine un alliage d'étain et de plomb, plus facile à oxyder.

STANNATES.

1286. **Stannate de potasse** $KO,SnO^2,3HO$. — On l'obtient en dissolvant l'acide stannique dans la potasse ou bien en ajoutant peu à peu 30 grammes d'acide métastannique dans 80 grammes de potasse fondue dans un creuset d'argent. On reconnaît que le métastannate qui se forme d'abord s'est transformé en stannate, lorsque le sel dissous dans l'eau et décomposé par l'acide azotique, donne un précipité qui se redissout dans un excès d'acide. On reprend alors la masse par une petite quantité d'eau et on l'évapore dans le vide, elle donne alors au bout de quelques jours de beaux cristaux rhomboédriques de stannate de potasse, à facettes courbes, et souvent maclés. Il retient 3 équivalents d'eau ; 100 parties à 20° en dissolvent 110 parties environ, il est insoluble dans l'alcool. C'est un sel très-caustique et très-alcalin qui paraît se transformer à la longue en métastannate.

1287. **Stannate de soude** $NaO,SnO^2,3HO$. — On l'obtient comme le précédent, avec lequel il est isomorphe d'après M. Marignac ; il cristallise à chaud en lames hexagonales, un peu plus solubles à froid qu'à chaud ; 100 parties d'eau à 0° en dissolvent 67 p. 4, et 61,3 à 20° ; il est insoluble dans l'alcool. La dissolution de ce sel évaporée à froid, donne un sel à 8 équivalents d'eau, qui se transforme à la longue en un métastannate. Ce sel est employé dans l'impression des toiles peintes comme mordant pour les couleurs-vapeur ; on le prépare à cet effet en traitant l'étain par une lessive bouillante de soude, à laquelle on ajoute un peu d'azotite de soude (Robert et Dale).

On obtient la plupart des autres stannates qui sont insolubles, par double décomposition au moyen des précédents.

1288. **Pinck-colour.** — C'est un stannate de chrome et de chaux, de couleur rose, employé dans la peinture de la faïence et donnant après la cuisson une couleur rouge de sang. On l'obtient en calcinant au rouge un mélange de 100 parties d'acide métastannique, de 30 parties de craie, de 3 à 4 parties de chromate de potasse, que l'on peut remplacer par 1 à 1 partie 1/2 d'oxyde de chrome. On ajoute au mélange 5 parties de silice et 1 partie d'alumine, et on chauffe le tout au rouge, durant plusieurs heures. La masse refroidie est d'une couleur rouge sale, elle devient d'un beau rose, lorsqu'on la lave avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique.

Un mélange intime de 100 parties d'acide stannique et de 2 parties de sesquioxyde de chrome, calciné à une très-haute température, donne une *laque minérale* d'une belle couleur lilas, qui peut être employée à la coloration des papiers peints et de la faïence et même dans la peinture à l'huile, car elle a l'avantage de résister complétement à l'action des agents atmosphériques et de la lumière (Malagutti).

MÉTASTANNATES.

1289. **Métastannate de potasse** $KO,4HO,Sn^5O^{10}$. — On l'obtient en dissolvant à froid de l'acide métastannique dans la potasse; comme il est insoluble dans une solution concentrée de potasse, on le précipite de sa dissolution en y ajoutant quelques morceaux de potasse solide; on obtient ainsi une masse gommeuse que l'on dessèche sur une plaque de porcelaine dégourdie.

1290. **Métastannate de soude** $NaO,4HO,Sn^5O^{10}$. — Sel blanc, cristallin, insoluble comme le premier dans un excès de soude. On le prépare

comme le précédent ; comme lui il est facilement décomposable par la chaleur ; lorsqu'on le jette dans l'eau bouillante, l'acide métastannique se précipite, la liqueur retient de la soude pure.

1291. **Métastannate de protoxyde d'étain.** — Lorsqu'on met de l'acide métastannique au contact du protochlorure d'étain, la liqueur devient fortement acide, parce qu'il se forme de l'acide chlorhydrique qui devient libre, du protoxyde d'étain se combinant à l'acide métastannique en donnant naissance à un composé jaune. Cette réaction est très-sensible, une trace de protochlorure d'étain suffit pour teindre en jaune l'acide métastannique (Frémy).

CHLORURES D'ÉTAIN.

Il existe deux chlorures d'étain qui correspondent au protoxyde et au bioxyde d'étain.

Protochlorure SnCl.

1292. **Préparation.** — On l'obtient anhydre en chauffant de l'étain dans le gaz chlorhydrique bien desséché. Il se forme un produit brillant, à cassure vitreuse, fusible et volatil au rouge. En dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré, on obtient le chlorure $SnCl + 2HO$ qui est le sel d'étain des teinturiers. On fait ordinairement cette dissolution dans une bassine de cuivre, avec 2 parties d'acide chlorhydrique ordinaire pour une d'étain granulé. L'action marche d'abord à froid ; elle s'arrête quand la solution marque 45°, on chauffe alors à la vapeur jusqu'à 70°, et quand la solution marque, à l'aréomètre de Beaumé, de 75 à 78, on la verse dans des vases de grès où elle cristallise par refroidissement. On fait égoutter les cristaux et on les sèche à l'abri de la lumière du soleil qui les transformerait partiellement en oxychlorure insoluble.

1293. **Propriétés.** — Les cristaux de chlorure hydraté appartiennent au prisme rhomboïdal oblique (Marignac) ; soumis à l'action de la chaleur, il fond à 250° en se décomposant partiellement. Il se dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique, et il reste un mélange de chlorure anhydre et de bioxyde ; une température plus élevée en sépare le chlorure, qui distille, et il reste dans la cornue une petite quantité de bioxyde d'étain.

Ce chlorure se dissout dans l'eau en produisant un froid très-vif ; si la proportion d'eau est peu considérable, on obtient une liqueur lim-

pide, mais en y ajoutant beaucoup d'eau, on en précipite un oxychlorure insoluble ($SnCl,SnO$), et la liqueur devient acide.

C'est un réducteur puissant. On peut le démontrer en le mettant au contact des sels de mercure qui se trouvent précipités à l'état métallique par une quantité suffisante de ce chlorure. Versé dans du chlorure de cuivre, $CuCl$, il donne un précipité blanc de sous-chlorure de cuivre, Cu^2Cl, en s'emparant de la moitié du chlore. Les dissolutions de protochlorure d'étain exposées à l'air donnent bientôt un précipité qui est une combinaison de bichlorure et d'acide stannique ; mais, si elles sont fortement acidulées par l'acide chlorhydrique, elles conservent leur limpidité, parce que l'acide stannique se dissout à mesure qu'il se forme, en donnant du bichlorure hydraté.

Ces propriétés le font employer dans la fabrication des toiles peintes pour *ronger* les couleurs de rouille ou solitaire, que l'on obtient en fixant sur les tissus du sesquioxyde de fer ou du sesquioxyde de manganèse. Il ramène, en effet, ces corps à l'état de protoxydes facilement solubles dans les acides étendus, et permet de les enlever par des lavages avec ces agents.

1294. **Combinaisons du protochlorure d'étain.** — Le protochlorure d'étain se combine au gaz ammoniac, il forme des sels doubles avec les chlorures alcalins et le chlorure de baryum.

Bichlorure, $SnCl^2$.

1295. **Préparation.** — Ce corps, connu sous le nom de *liqueur fumante de Libavius*, se prépare en distillant un mélange de 5 parties de bichlorure de mercure avec 1 partie d'étain en limaille dans une cornue de verre munie d'un récipient, ou, ce qui est préférable, en chauffant de l'étain dans un courant de chlore sec, et distillant ensuite le liquide ainsi obtenu.

1296. **Propriétés.** — Liquide incolore, répandant à l'air d'épaisses fumées, très-mobile, bouillant à 120°. Sa densité à l'état liquide est 2,2, celle de sa vapeur est égale à 9,18. Il se combine avec l'eau, en faisant entendre un sifflement aigu, et donne divers hydrates cristallisables, dont le plus stable est $SnCl^2 + 5HO$, qui se décompose en acide chlorhydrique et acide métastannique, quand on porte sa dissolution à l'ébullition. Cette combinaison est accompagnée d'une contraction de volume tout à fait remarquable. Une solution contenant 70 pour 100 de bichlo-

rure seulement occupe les 82 centièmes du volume total de l'eau et du chlorure.

Les teinturiers l'emploient pour rehausser l'éclat de la cochenille et la transformer en couleur écarlate; ils se servent alors de *compositions d'étain*, qui sont des mélanges des deux chlorures, obtenus en dissolvant le métal dans des eaux régales de composition différente, suivant l'usage qu'on en veut faire. C'est en réduisant les sels d'or avec une de ces compositions que l'on prépare le précipité connu sous le nom de *pourpre de Cassius*, employé pour la coloration du verre ou de la porcelaine.

1297. **Combinaisons du bichlorure d'étain.** — Le bichlorure d'étain se combine avec l'acide azoteux en donnant des croûtes jaunes déliquescentes ($SnCl^2,AzO^5$). On les obtient quand on fait absorber du bioxyde d'azote par du bichlorure, sans se mettre à l'abri du contact de l'air. Ce produit se décompose partiellement quand on le volatilise.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'eau régale desséchées sur du chlorure de calcium dans du bichlorure d'étain, il se forme un composé solide, cristallisé en octaèdres brillants, volatil sans décomposition, fumant à l'air et que l'eau décompose facilement avec dégagement de bioxyde d'azote. Ce composé a pour formule $SnCl^2,AzO^2Cl$.

On obtient des composés analogues avec le pentachlorure de phosphore, le bichlorure de soufre, l'ammoniaque, le phosphure d'hydrogène gazeux, l'acide cyanhydrique et l'éther.

CHLOROSTANNATES.

1298. Le bichlorure d'étain forme avec les autres chlorures des composés solubles et cristallisables, analogues aux chloroplatinates, qui ont été principalement étudiés par Lewy et de la Provostaye.

Chlorostannate de potassium $SnCl^2 + KCl$. — Cristallise en octaèdres réguliers.

Chlorostannate de sodium $SnCl^2 + NaCl + 5HO$. — Forme des petits prismes déliquescents. On l'obtient en ajoutant peu à peu du sel marin à une solution chaude de bichlorure d'étain, marquant 70° B. Par refroidissement le sel cristallise. On emploie souvent dans l'industrie le chlorure stannique sous cette forme.

Chlorostannate d'ammonium $SnCl^2 + AzH^4Cl$. — Isomorphe du sel de potassium. On l'emploie dans l'impression des toiles peintes sous le nom de *sel pinck*; on l'obtient en mélangeant les solutions concen-

trées des deux chlorures, il se dépose en petits cristaux blancs, solubles dans trois fois leur poids d'eau froide. La chaleur le décompose en donnant un dépôt d'acide métastannique.

Chlorostannate de césium $SnCl^2 + CsCl$. — L'insolubilité de ce sel double le rend caractéristique du césium (818).

Les chlorostannates de strontium, de barium, de calcium et de magnésium cristallisent tous avec 5 équivalents d'eau, les deux derniers en rhomboèdres.

BROMURES D'ÉTAIN.

1299. L'action de l'acide bromhydrique sur l'étain, ou la réduction du bibromure par ce métal donne le bromure stanneux en prismes hexagonaux. Le bibromure s'obtient avec dégagement de lumière par l'action du brome sur l'étain. Il est solide, incolore, fusible à 39°, volatil et très-soluble dans l'eau. Il se combine à l'éther et forme le composé $SnBr^2,C^4H^5O$, analogue à celui que donne le bichlorure.

IODURES D'ÉTAIN.

1300. **Iodure stanneux** SnI. — On l'obtient anhydre par l'action de l'iode sur l'étain ; il distille au rouge et se condense en une masse cristalline d'un rouge vif, peu soluble dans l'eau, dans laquelle il cristallise en belles aiguilles rouges qui retiennent deux équivalents d'eau ($SnI + 2HO$).

L'iodure stanneux se combine avec l'ammoniaque et forme avec les iodures alcalins et alcalinoterreux des composés doubles cristallisables, que l'eau pure décompose facilement. Le bisulfure d'étain chauffé avec l'iode donne un produit sublimé, soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone où il cristallise en prismes rhomboïdaux, décomposables par l'eau, et qui ont pour formule SnS^2I^2 ou $SnSI + IS$ (Schneider).

1301. **Iodure stannique** SnI^2. — On l'obtient directement avec un vif dégagement de lumière. On peut encore traiter l'étain en limaille par une solution d'iode dans le sulfure de carbone ; la température du liquide s'élève, et par évaporation, l'iodure cristallise en octaèdres rouge orangé, fusibles à 146° et bouillant à 295° ; sa densité est 4,696. Il est soluble dans la benzine, l'alcool et l'éther. L'eau le décompose en acide iodhydrique et acide stannique ; il ne se combine pas aux

iodures alcalins. Il forme trois combinaisons avec le gaz ammoniaque

$$2SnI^2,3AzH^3, \quad SnI^2,2AzH^3 \quad \text{et} \quad SnI^2.3AzH^3,$$

qui sont volatiles et que l'on a obtenues en faisant agir le gaz ammoniaque sur une solution d'iodure dans l'alcool ou le sulfure de carbone (Personne).

FLUORURES D'ÉTAIN.

1302. **Fluorure stanneux** $SnFl$. — Ce fluorure s'obtient par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'étain, il cristallise facilement en prismes rhomboïdaux obliques, très-brillants (Marignac). Il se combine à l'acide fluorhydrique pour former un fluorhydrate de fluorure. Il s'oxyde à l'air comme le chlorure stanneux, et donne un fluorure stannique basique.

1303. **Fluorure stannique** $SnFl^2$. — Composé incristallisable qui se coagule comme du blanc d'œuf quand on porte sa dissolution à l'ébullition ; il donne avec un grand nombre de fluorures métalliques des combinaisons solubles, cristallisées, isomorphes avec les fluosilicates, qui ont été découvertes et étudiées par M. Marignac.

SULFURES D'ÉTAIN.

1304. Il existe deux sulfures d'étain correspondant aux deux oxydes. Le protosulfure peut se préparer en combinant directement le soufre à l'étain. La combinaison s'effectue avec incandescence, et l'on obtient une matière lamelleuse gris de plomb, volatile au rouge. Le même sulfure, préparé par voie humide est brun-marron. Le bisulfure, SnS^2 (or mussif), est plus intéressant ; il forme des écailles cristallines onctueuses au toucher, brillantes et ayant la couleur de l'or ; on l'emploie pour bronzer le plâtre et le bois, et pendant longtemps il a servi à recouvrir les coussins des machines électriques. On le prépare en chauffant dans un matras à fond plat, placé dans un bain de sable, un mélange composé de 7 parties de fleur de soufre, 6 parties de sel ammoniac et d'un amalgame formé de 12 parties d'étain et de 6 parties de mercure. On chauffe graduellement le mélange jusque vers le rouge ; du sel ammoniac, du soufre, du protochlorure de mercure, du sulfure de mercure vont se condenser à la partie supérieure du matras, et le bisulfure reste au fond, sous forme d'une masse écailleuse ayant l'aspect de l'or.

1305. **Sulfostannate de potassium.**— Le bisulfure d'étain se dissout dans les sulfures alcalins; en évaporant sa solution dans le sulfure de potassium on obtient des cristaux jaunâtres, KS,SnS^2, de sulfostannate très-solubles dans l'eau et facilement altérables à l'air.

SÉLÉNIURES D'ÉTAIN.

1306. On connaît deux séléniures d'étain correspondant aux sulfures. Le séléniure stanneux se prépare en faisant chauffer un mélange de trois parties d'étain et de deux parties de sélénium. On dissout ensuite la masse dans du chlorure stanneux en fusion, qui abandonne par refroidissement le séléniure cristallin. On le sépare de son dissolvant et de l'étain en excès par l'acide chlorhydrique étendu.

On obtient ainsi des lamelles prismatiques brillantes, d'un gris d'acier, dont la densité à 13° est 5,24.

Ces cristaux, traités par l'iode en présence du sulfure de carbone, donnent une poudre brun rouge cristallisée de bisséléniure, insoluble dans le sulfure de carbone qui dissout l'iodure d'étain formé.

PHOSPHURES D'ÉTAIN.

1307. On peut obtenir un phosphure d'étain en cristaux brillants, enchevêtrés, en faisant passer un courant de vapeur de phosphore sur de l'étain chauffé au rouge (Vigier). Pelletier avait obtenu un autre phosphure (à 15 pour 100 de phosphore environ), en masse fusible, malléable et d'une texture lamellaire, en fondant de l'étain avec un excès de phosphore. Ces phosphures, fortement chauffés à l'abri de l'air, dans une atmosphère d'hydrogène, par exemple, laissent de l'étain pur. La facilité avec laquelle le phosphore se sépare du métal a rendu difficile jusqu'ici la production certaine de phosphures bien définis.

ARSENIURES D'ÉTAIN.

1308. Il est difficile, pour la même raison, d'obtenir des arseniures d'étain bien définis ; il semblerait que l'arsenic et l'étain puissent s'unir en toutes proportions. Il résulte de la combinaison de ces deux corps de véritables alliages blancs, plus durs et plus sonores que l'étain lui-même. L'alliage renfermant 15 parties d'étain pour 1 d'arsenic cristallise comme le bismuth. Tous ces alliages sont attaqués par l'acide

chlorhydrique, qui donne un mélange d'hydrogène et d'arseniure d'hydrogène, dont la proportion varie avec la quantité d'arsenic contenue dans l'arséniure.

L'étain s'unit aussi au silicium et perd ainsi sa ductilité. Cet alliage, traité par l'acide chlorhydrique, laisse du silicium cristallisé.

SELS D'ÉTAIN.

L'oxyde stanneux forme seul quelques sels cristallisés ; l'acide stannique peut bien s'unir aux acides, mais les composés qu'il forme sont plutôt des acides mixtes que des sels (Frémy).

1309. **Sulfate stanneux.** — On dissout à chaud, jusqu'à saturation de l'hydrate stanneux récemment précipité dans de l'acide sulfurique étendu ; par refroidissement, il se dépose des cristaux nacrés qui se dissolvent dans 5 fois environ leur poids d'eau. Cette solution, évaporée dans le vide, donne des cristaux grenus, microscopiques. On ne peut faire bouillir ce sulfate sans le décomposer en acide sulfureux et acide stannique qui se dépose.

M. Marignac a obtenu deux combinaisons du sulfate de potasse et du sulfate d'étain

$$(SnO,SO^3 + KO,SO^3) \quad \text{et} \quad 2(SnO,SO^3) + KO,SO^3$$

en aiguilles soyeuses, ainsi qu'une combinaison du sulfate double d'étain et de potasse avec le bichlorure d'étain

$$SnO,KO,2SO^3 + SnCl^2$$

en cristaux hexagonaux brillants, par le mélange des deux composés.

1310. **Carbonate stanneux.** — Lorsqu'on verse une solution de carbonate alcalin dans une solution de chlorure stanneux, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme de l'hydrate stanneux ; mais si l'on met digérer du chlorure d'étain avec une solution concentrée de bicarbonate de soude, dans un flacon fermé, on obtient une poudre cristalline, dense, de carbonate stanneux basique $SnO,CO^2 + SnO,HO$.

Avec les bicarbonates de potasse et d'ammoniaque on obtient des sels doubles cristallisés en aiguilles soyeuses

$$KO,CO^2 + 2(SnO,CO^2) + 2HO$$
$$AzH^4O,CO^2 + 2(SnO,CO^2) + 3HO \text{ (H. Sainte-Claire-Deville.)}$$

1311. **Azotate stanneux.** — On peut dissoudre à froid de l'hydrate stanneux dans l'acide azotique, mais on ne peut concentrer la solution,

même à la température ordinaire, sans qu'elle laisse déposer de l'acide métastannique.

1312. **Phosphate stanneux.** — Le phosphate de soude, acidulé par l'acide acétique, donne, avec le chlorure stanneux, un précipité blanc, volumineux, qui se transforme peu à peu en une masse cristalline. Si le chlorure est en excès, le composé a pour formule

$$3SnO,PhO^5 + SnCl + 2HO.$$

L'eau bouillante ne le décompose pas. Si le phosphate de soude est en excès, il ne se forme que du phosphate stanneux.

1313. **Combinaison de l'acide phosphorique et de l'acide stannique.** — L'acide phosphorique donne avec le bioxyde d'étain une combinaison qui n'est pas soluble dans l'acide azotique. A. Reynoso, a proposé d'utiliser cette propriété pour doser l'acide phosphorique. On traite simultanément par un excès d'acide azotique un poids connu d'étain pur et la matière phosphatée dont on veut déterminer l'acide et l'on chauffe le tout. On filtre quand tout l'étain est oxydé, on lave et on pèse le résidu calciné; en retranchant de son poids celui du bioxyde d'étain qu'il contient, on a le poids de l'acide phosphorique. Cette méthode exige l'emploi d'un métal absolument pur, car il faut employer 4 à 5 équivalents de bioxyde d'étain pour 1 d'acide phosphorique. Il faut aussi éliminer les chlorures qui pourraient déterminer la dissolution d'un peu d'étain. Ce sont là des inconvénients très-sérieux qui rendent difficile l'emploi de cette méthode.

CARACTÈRES DES DISSOLUTIONS D'ÉTAIN.

Sels stanneux. — Leur réaction est acide, leur saveur est styptique; ils communiquent aux doigts une odeur désagréable de poisson.

Potasse, soude. — Précipité blanc d'hydrate stanneux soluble dans un excès d'alcali. Cette solution, soumise à l'ébullition, donne un dépôt d'étain métallique et un stannate alcalin soluble.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate stanneux, insoluble dans un excès de réactif, qui se transforme par l'ébullition en oxyde cristallin brun-olive.

Carbonates alcalins. — Précipité d'hydrate stanneux insoluble dans un excès de réactif; dégagement d'acide carbonique.

Acide sulfhydrique — Précipité marron caractéristique dans des solu-

tions neutres ou acides, soluble dans la potasse, dans les sulfures alcalins et dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Sulfures alcalins. — Précipité brun-marron, soluble dans un excès de réactif, surtout s'il est polysulfuré, il se forme alors un sulfostannate soluble.

Chlorure mercurique. — Réduction de la dissolution de ce sel, d'abord à l'état de calomel insoluble (HgCl), ensuite à l'état de mercure très-divisé.

Chlorure d'or. — Une solution de chlorure stanneux mélangé de chlorure stannique donne, avec les sels d'or, un précipité caractéristique de *pourpre de Cassius*[1].

Composés stanniques. — Les seuls composés solubles sont : le chlorure, le bromure et les stannates alcalins; on saturera préalablement ces derniers par l'acide chlorhydrique.

Potasse. — Précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de réactif et dans les acides.

Ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, si l'on opère à froid.

Carbonates alcalins. — Précipité d'acide stannique, peu soluble dans un excès de réactif, dégagement d'acide carbonique.

Hydrogène sulfuré. — Précipité jaune dans des liqueurs neutres ou acides. Soluble dans la potasse, les sulfures alcalins et l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Le zinc et le plomb précipitent l'étain en masse spongieuse de ses dissolutions. Toutes les combinaisons d'étain (solubles ou non), chauffées avec du carbonate de soude et un peu de borax sur le charbon, donnent un globule métallique d'étain sans aucun enduit (ce que font le plomb et le bismuth). On rend la réduction plus facile avec un peu de cyanure de potassium. Il est facile de reconnaître que le globule est de l'étain à ses caractères physiques et chimiques.

ALLIAGES DE L'ÉTAIN.

Ces alliages sont nombreux. Les plus importants sont ceux qu'il forme avec le cuivre ; nous les étudierons plus tard ; nous ne nous occuperons ici que du *fer-blanc*.

1314. **Fer-blanc.** — Le fer-blanc est de la tôle de fer revêtue d'une

[1] Nous reviendrons sur ce composé au chapitre de l'or.

couche d'étain, que l'on prépare de la manière suivante : les feuilles de tôle, passées au laminoir, sont décapées et séchées dans des caisses où l'on vaporise du sel ammoniac, destiné à préserver le métal chauffé de l'oxydation. On plonge ensuite ces lames dans un bain de suif fondu, puis dans un bain d'étain ; il se fait alors à la surface du fer un alliage superficiel de fer et d'étain, recouvert d'une couche irrégulière d'étain. On enlève une portion de ce métal en les plongeant de nouveau dans un bain d'étain très-pur, où la surface perd ses aspérités, puis dans un bain de suif ; il ne reste plus qu'à les nettoyer avec du son.

Le fer-blanc a l'aspect de l'étain ; il conserve mieux son éclat à l'air que l'étain lui-même, à moins que certaines portions du fer ne se trouvent à nu, car alors le fer en présence de l'étain se rouille plus facilement que le fer pur. Quand on décape sa surface par les acides[1], on dissout les cristaux très-fins de la couche superficielle, et l'on fait apparaître ceux qui sont dans la profondeur. Ces cristaux produisent des dessins chatoyants d'un effet agréable. C'est ainsi que l'on prépare le *moiré*, qui a été, vers 1820, l'objet d'une industrie assez considérable, disparue de nos jours, où l'on ne fait plus guère de *moiré* que dans les cours de chimie, pour mettre en évidence la cristallisation de l'étain.

TITANE

L'oxyde de titane constitue plusieurs minéraux, dont le plus important est le rutile, qui est de l'acide titanique presque pur ; le fer titané est un titanate ferreux mélangé de sesquioxyde de fer, ou peut être même, un mélange de sesquioxydes de fer et de titane isomorphes.

C'est en analysant un sable noir de Ménachan, principalement formé de fer titané, qu'un chimiste anglais, W. Gregor, découvrit le titane en 1791. Il donna au minerai le nom de ménachanite, et au métal le nom de Ménachin. En 1794, Klaproth, en examinant le rutile, le reconnut comme un oxyde nouveau dont il appela le métal titane. Plus tard, Gregor reconnut l'identité des deux substances.

En 1822, on trouva dans une usine à fer de Merthyr-Tydwill, en An-

[1] L'acide dont on se sert pour le moiré est une eau régale composée de 2 parties d'acide azotique, 3 d'acide chlorhydrique et 8 d'eau. On chauffe légèrement la feuille, et, avec une éponge, on étale également l'acide sur sa surface. On voit alors la cristallisation apparaître ; dès qu'on la juge convenable, on plonge la feuille dans l'eau, et on l'essuie doucement, pour ne pas rayer les cristaux.

gleterre, au milieu de scories ferrugineuses rassemblées dans le cendrier d'un haut-fourneau, de petits cristaux cubiques, rouges et brillants que l'on prit d'abord pour du sulfure de fer, et que Wollaston crut être du titane pur. Mais Wöhler a fait voir que cette matière, retrouvée depuis dans la cuve de plusieurs hauts-fourneaux, en quantité parfois assez considérable, puisqu'un seul haut-fourneau de Hartz en a fourni une masse de 40 kilogrammes, est en réalité une combinaison de cyanure et d'azoture de titane $TiC^2Az + 3(Ti^3Az)$.

1315. **Préparation et propriétés.** — Berzelius l'a obtenu en décomposant le fluorure de titane et de potassium ($KFl + TiFl^2$) par le potassium. La réaction est accompagnée d'un vif dégagement de chaleur et de lumière. En reprenant par l'eau la masse refroidie, le fluorure de potassium se dissout et laisse une poudre grise, composée de globules microscopiques de métal.

Le titane brûle vivement à l'air, sa combustion dans l'oxygène est accompagnée d'une lumière éblouissante; il décompose faiblement l'eau à 100°, très-rapidement au rouge. Il s'unit directement à l'azote de l'air, c'est pour cela qu'il est difficile d'obtenir du titane parfaitement exempt d'azote et dépouillé de la couleur rouge de ses azotures que beaucoup de chimistes ont confondu, comme les cristaux des hauts-fourneaux avec le métal pur. (Wöhler et H. Sainte-Claire Deville.)

L'acide chlorhydrique dissout le titane en produisant une solution de protochlorure de titane, le chlore attaque facilement le titane à chaud et donne le bichlorure $TiCl^2$.

OXYDES DE TITANE.

Les mieux connus sont le sesquioxyde et le bioxyde de titane, (acide titanique) qui correspondent au sesquichlorure et au bichlorure de titane.

1316. **Sesquioxyde.** — La dissolution de sesquichlorure de titane donne avec l'ammoniaque, la potasse et la soude un précipité gélatineux brun foncé d'hydrate de sesquioxyde (Ti^2O^3,HO). Ce précipité au contact de l'air en absorbe l'oxygène, devient noir, puis bleu, et se transforme finalement en acide titanique blanc.

MM. Friedel et Guérin ont obtenu le sesquioxyde de titane en cristaux de même forme que le fer oligiste et d'un bel éclat métallique cuivré, en faisant passer du sesquichlorure de titane sur du carbonate de fer

chauffé. L'identité de forme des deux oxydes expliquerait facilement les variations de composition des fers titanés, si l'on admet que ce sont des mélanges des deux oxydes (Friedel).

1317. **Acide titanique.** — On extrait ordinairement l'acide titanique du rutile ou du fer titané. La matière finement pulvérisée est fondue avec deux fois son poids de carbonate de potasse. On traite la masse refroidie et réduite en poudre par de l'acide fluorhydrique étendu, il se forme un fluotitanate peu soluble qu'on dissout dans l'eau bouillante et qu'on purifie par plusieurs cristallisations; on le précipite ensuite à chaud par l'ammoniaque. Il se forme un précipité blanc de titanate d'ammoniaque qui donne de l'acide titanique bien pur par la calcination.

L'eau-mère du fluotitanate contient du fer, qu'on peut éliminer en faisant passer dans la liqueur un courant de chlore pour peroxyder le fer ; on ajoute à la liqueur froide de l'ammoniaque qui précipite le fer avec un peu d'acide titanique. On filtre rapidement et l'on fait bouillir pour précipiter le titanate d'ammoniate.

On peut aussi décomposer une solution de chlorure de titane par de l'eau ammoniacale ; le chlorure de titane versé dans l'eau froide, s'y dissout complétement si l'on évite toute élévation de température.

L'acide titanique hydraté est blanc, gélatineux, très-soluble dans la plupart des acides et les bases alcalines, légèrement dans les carbonates alcalins. L'acide sulfureux et l'acide acétique étendu ne le dissolvent dans aucun cas. Ce précipité reste assez longtemps en suspension dans l'eau, et passe à travers les pores des filtres quand on lave avec de l'eau pure. Il se dépose plus rapidement et se filtre bien dans les liqueurs salines ; on doit donc le laver avec des sels ammoniacaux qui se volatilisent quand on le calcine.

L'hydrate titanique se contracte beaucoup par la dessiccation et se rassemble comme l'alumine en masses irrégulières qui prennent beaucoup de dureté. Il perd alors en grande partie sa solubilité dans les divers réactifs, il en est de même lorsqu'il a été précipité et lavé à chaud.

L'acide titanique perd toute son eau de combinaison au rouge. Il éprouve alors un changement moléculaire et devient incandescent ; le phénomène est plus intense avec l'acide obtenu à froid. Il devient alors insoluble dans l'acide chlorhydrique, dans une dissolution concentrée de potasse à 100°, et n'entre plus en combinaison par voie humide qu'avec l'acide sulfurique concentré et bouillant ou mieux dans les bisulfates

fondus ; la matière solidifiée et refroidie se dissout alors intégralement dans l'eau froide. L'acide titanique anhydre est un corps blanc, infusible, fixe, indécomposable par la chaleur, qui lui donne une teinte jaune passagère ; il est insoluble dans l'eau, quoiqu'il rougisse faiblement la teinture de tournesol. Sa densité varie avec la température à laquelle il a été calciné. Au rouge naissant, elle est 3,791, elle peut devenir égale à 4,229 par une calcination longtemps soutenue, et surtout au rouge blanc. On retrouve d'ailleurs cette variation considérable de densité dans les trois espèces naturelles sous lesquelles l'acide titanique se présente dans la nature.

1318. **Acide titanique colloïdal.** — Graham a obtenu cet acide en dialysant une solution d'acide titanique précipité à froid dans une petite quantité d'acide chlorhydrique. Cette solution ne doit pas contenir plus de 1 pour 100 d'acide titanique, sinon elle se prend spontanément en gelée ; elle reste longtemps liquide, si elle est suffisamment étendue.

1319. **Caractères de l'acide titanique au chalumeau.** — L'acide titanique présente au chalumeau des caractères assez tranchés.

Chauffé seul sur le charbon, à la flamme extérieure, il devient jaune et conserve cette couleur tant qu'il est chaud ; par refroidissement il devient blanc. A la flamme intérieure il devient gris au contact du charbon, par suite d'une réduction superficielle toujours difficile à produire.

Avec le sel de phosphore, il donne, lorsqu'on le maintient longtemps dans la flamme intérieure, une coloration bleue ou plutôt violette qui n'apparaît distinctement qu'après refroidissement complet. La production de cette perle bleue réussit mieux sur le charbon que sur le platine[1]. Si l'acide titanique contient du fer, la perle au lieu d'être bleue devient brun rouge.

Avec le borax on obtient une perle incolore dans la flamme extérieure, elle ne devient bleue qu'après une longue insufflation dans la flamme extérieure.

1320. **État naturel et reproduction artificielle de l'acide titanique.** — L'acide titanique existe sous trois formes cristallines différentes, il constitue donc trois espèces minérales, qui sont :

[1] Le manganèse et le cobalt oxydés donnent aussi avec le sel de phosphore une couleur bleue ou violette ; mais cette couleur n'apparaît pour le manganèse que dans la flamme extérieure ; pour le cobalt, elle apparaît aussi bien dans la partie extérieure que dans la partie intérieure de la flamme.

1° L'anatase (octaèdres à base carrée) dont le poids spécifique varie de 3,82 à 3,912.

2° La brookite (prisme droit rhomboïdal), transparente, dont la couleur varie du jaune orange au brun châtain. Son poids spécifique est 4,167.

3° Le rutile (prisme droit à base carrée) de couleur rouge brune, transparent, et dont la densité est 4,225. Les deux premières espèces fortement chauffées conservent leur forme extérieure, mais prennent la densité du rutile. Le rutile a été reproduit par divers chimistes. Ebelmen l'a obtenu en cristaux transparents, d'un jaune d'or, de plus de 1 centimètre de longueur, dont la densité était 4,283, en maintenant à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de 1 partie d'acide titanique et de 4 à 5 parties de métaphosphate de soude.

M. Caron, en chauffant un mélange d'acide titanique et de protoxyde d'étain dans un creuset de terre, a obtenu un titanate fusible que la silice du creuset avait décomposé en donnant un silicate et de l'acide titanique cristallisé. Les cristaux obtenus sont incolores, mais si on ajoute à l'acide titanique employé un peu de manganèse et de fer, ils prennent la couleur du rutile naturel qui contient toujours des traces de ces métaux.

La méthode générale de M. H. Sainte-Claire Deville, consistant à faire passer un courant d'acide chlorhydrique sur l'acide titanique, lui a permis d'obtenir le rutile.

La brookite a été obtenue par M. Daubrée, en faisant passer un mélange de vapeur d'eau et de vapeur de chlorure de titane dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

M. P. Hautefeuille a montré, depuis, que l'on peut obtenir à volonté l'acide titanique, sous les trois formes incompatibles qu'il peut prendre, en le faisant cristalliser dans des limites de température déterminées, au milieu de vapeurs d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique. La présence de certains corps permet, en outre, de réaliser la reproduction de certaines variétés naturelles de ces trois espèces.

Ainsi, par exemple, l'anatase peut être reproduite avec une perfection de formes très-remarquable en décomposant le fluorure de titane par la vapeur d'eau à la température de volatilisation du cadmium. La densité des cristaux artificiels oscille, comme pour l'espèce naturelle, entre 3,7 et 3,9.

Si l'on opère la décomposition du fluorure titanique à une température comprise entre celle de la volatilisation du cadmium et celle de la

volatilisation du zinc, on reproduit la brookite en cristaux volumineux, de densité 4,1, tout à fait semblable à la brookite de l'Oural.

La brookite lamelliforme s'obtient en faisant passer au rouge sombre un courant d'acide chlorhydrique sur le mélange suivant, contenu dans un creuset de platine.

Acide titanique.	1 partie.
Silice.	5 —
Fluosilicate de potasse.	12 —

L'acide titanique cristallise au milieu d'un dégagement de fluorure de silicium qui paraît déterminer la forme lamellaire des cristaux[1].

Au rouge vif, on obtient toujours le rutile.

1321. **Combinaisons de l'acide titanique.** — L'acide titanique peut se dissoudre, comme nous l'avons dit (1317) dans un certain nombre d'acides minéraux, mais sans former avec eux des combinaisons bien stables. Si on les étend suffisamment d'eau, elles deviennent laiteuses, et par une ébullition suffisamment prolongée, elles laissent précipiter leur acide titanique. La présence des acides organiques, l'acide tartrique surtout, empêche cette précipitation.

L'acide titanique se comporte plutôt comme un véritable acide; si l'on fait fondre l'acide titanique avec les carbonates de potasse ou de soude, l'acide carbonique est chassé et il se forme un titanate neutre alcalin, mélangé avec l'excès de carbonate alcalin. L'eau enlève l'excès de carbonate et une partie de l'alcali du titanate, qui passe à l'état de sel acide. La liqueur filtrée passe claire tant qu'elle est alcaline, mais elle devient laiteuse et passe trouble à travers le filtre quand on essaie de laver à l'eau pure le sel acide. Ces titanates sont solubles dans l'acide chlorhydrique, ils offrent donc un moyen commode de faire rentrer en dissolution l'acide titanique ou ses composés insolubles.

Il est difficile d'assigner une formule exacte aux titanates alcalins; il n'en est pas de même des titanates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse obtenus par M. P. Hautefeuille, en faisant réagir l'acide titanique à une haute température sur les chlorures ou les fluorures de ces métaux. Ce sont des titanates neutres

$$CaO,TiO^2 \quad MgO.TiO^2$$

ou des titanates bibasiques

$$2MgO.TiO^2 \quad 2MnO,TiO^2 \quad \text{et} \quad 2FeO,TiO^2.$$

[1] Pour plus de détails voir *Ann. de Chimie et de Phys.*, 4e série, t. IV, p. 129.

Plusieurs de ces titanates existent dans la nature ; le *sphène* ou *silico-titanate de chaux* CaO,TiO^2,SiO^2 a été également obtenu par M. Hautefeuille par les mêmes procédés; il correspondrait aux titanates acides, la silice remplaçant la moitié de son analogue, l'acide titanique.

CHLORURES DE TITANE.

Il existe deux chlorures de titane, le bichlorure $TiCl^2$ et le sesquichlorure Ti^2Cl^3.

1322. **Bichlorure.** $TiCl^2$. — On obtient le perchlorure comme le chlorure de silicium, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'acide titanique et de charbon chauffé au rouge. On obtient ainsi un liquide jaunâtre qu'on agite avec du mercure pour enlever l'excès de chlore et qu'on distille ensuite.

Il est plus simple de se servir du rutile (1320) réduit en poudre fine que l'on mélange avec le tiers de son poids de charbon et un peu de pâte d'amidon ou d'huile. Le mélange réduit en petits cylindres est calciné dans un creuset couvert et soumis ensuite à l'action du chlore. On purifie le chlorure tout comme il a été dit tout à l'heure, en le laissant digérer avec du mercure et le distillant ensuite.

C'est un liquide incolore très-lourd, fumant à l'air, qui bout à 135°. Sa densité de vapeur est égale à 6,836. L'eau le décompose en acide titanique et acide chlorhydrique. Il se combine avec l'acide cyanhydrique $TiCl^2,HCy$, au chlorure de cyanogène $2TiCl^2,CyCl$, au chlorure de soufre, à l'ammoniaque, à l'hydrogène phosphoré. Il forme aussi des combinaisons cristallisables avec les chlorures alcalins.

Il existe un bromure et un iodure de titane correspondant au perchlorure. M. Hautefeuille prépare l'iodure TiI^2 en faisant passer dans un tube chauffé des vapeurs de chlorure de titane et d'iode avec de l'hydrogène.

1323. **Sesquichlorure.** — Ebelmen a obtenu ce composé en écailles d'un violet foncé, déliquescentes et produisant une liqueur d'un rouge violacé, en faisant passer, à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, de l'hydrogène saturé de vapeurs de perchlorure de titane.

On obtient encore la dissolution de sesquichlorure, lorsqu'on met une solution chlorhydrique d'acide titanique en contact avec du cuivre dans un vase hermétiquement fermé à la température de 40 ou 50° ; la liqueur se colore d'abord en bleu foncé, puis en pourpre. Cette solution constitue un réducteur puissant.

FLUORURES DE TITANE.

1324. On connaît plusieurs fluorures de titane : le perfluorure s'obtient en distillant un mélange d'acide titanique, de spath fluor et d'acide sulfurique de Nordhausen. C'est un liquide incolore, fumant à l'air, décomposable par l'eau en acide titanique et acide fluotitanique $HFl + TiFl^2$, soluble, que l'on obtient quand on dissout l'acide titanique dans l'acide fluorhydrique. Cet acide donne de nombreux sels (fluorures doubles, $MFl,TiFl^2$) isomorphes avec les fluosilicates et les fluostannates.

M. Hautefeuille a obtenu un protofluorure TiFl, en cristaux prismatiques violets, en faisant passer un courant d'hydrogène mélangé d'acide chlorhydrique sur du fluorure double de titane et de potassium.

Sulfure de titane TiS^2.

1325. On obtient le bisulfure de titane, sous forme d'écailles brillantes, semblables à celles de l'or mussif, en chauffant au rouge, dans un tube de verre dur de l'acide sulfhydrique sec saturé de vapeurs de chlorure de titane. Il s'altère au contact de l'air humide, les acides l'attaquent facilement.

Azotures de titane.

1326. Lorsqu'on chauffe, dans un courant d'ammoniaque, le perchlorure de titane ammoniacal, on obtient des paillettes d'un rouge de cuivre d'azoture de titane Az^2Ti^5, découvert par Liebig, et qu'il avait considéré d'abord comme du titane métallique. Cet azoture se décompose partiellement, quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène ; il se forme alors des paillettes d'un jaune d'or, d'éclat métallique du composé Az^5Ti^5. Il se forme également des azotures quand on chauffe dans l'azote de l'acide titanique mélangé de charbon, ou bien lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque sur de l'acide titanique chauffé au rouge ; il se forme dans ce cas un azoture AzTi qui se transforme en Az^5Ti^5, quand on le chauffe fortement dans l'hydrogène. Enfin, il existe une combinaison d'azoture et de cyanure de titane $Ti^5Az + TiCy$. C'est le titane des hauts-fourneaux, que l'on trouve en cristaux d'un rouge de cuivre éclatant, assez durs pour rayer le quartz. Ce corps est infusible au feu de forge et paraît légèrement volatil à cette tempéra-

ture élevée. Sa densité est égale à 5,9; il est insoluble dans les acides et l'eau régale.

Wöhler a fait connaître la véritable nature de ce corps en l'attaquant au rouge 1° par le chlore, qui le transforme en perchlorure de titane, et en une combinaison de ce perchlorure avec le chlorure de cyanogène; 2° par la vapeur d'eau qui donne de l'acide titanique et un dégagement d'hydrogène, d'ammoniaque, de cyanhydrate d'ammoniaque. Il réduit les oxydes avec dégagement d'acide carbonique et d'azote.

1327. **Différences entre l'étain et le titane.** — Le titane et l'étain diffèrent entr'eux par un certain nombre de caractères importants. On ne connaît pas de sulfacide correspondant à l'acide titanique; lorsqu'on verse de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque dans une solution chlorhydrique d'acide titanique, obtenue, par exemple, en dissolvant un titanate alcalin dans l'acide chlorhydrique, on n'obtient qu'un précipité blanc d'acide titanique; l'acide stannique, dans ces conditions, entrerait en dissolution à l'état de sulfostannate. Aussi peut-on facilement séparer les deux acides en les chauffant avec un mélange de carbonate alcalin et de soufre, ce qui donne un sulfostannate soluble dans l'eau et un titanate insoluble.

La solution chlorhydrique d'étain, traitée par le zinc, donne un précipité cristallin d'étain métallique, tandis que les dissolutions d'acide titanique se colorent en bleu violacé au bout de quelque temps, par suite de la formation de sesquioxyde de titane que l'on peut précipiter par un excès d'ammoniaque. La liqueur bleue reste claire tant qu'elle contient un excès d'acide. L'acide précipité, mis au contact du zinc et de l'acide chlorhydrique, prend aussi la même teinte bleue. Le fer, le cuivre, l'étain, donnent la même réaction.

La faculté avec laquelle le titane s'unit à l'azote, l'éloigne également de l'étain et le rapproche du tantale et du niobium. Nous verrons bientôt que les acides de ces trois métaux se ressemblent à beaucoup d'égards.

CHAPITRE XVII

ANTIMOINE

ANTIMOINE, Sb = 120,3.

L'antimoine paraît avoir été isolé pour la première fois par Basile Valentin, dans le quinzième siècle. On l'extrait ordinairement de son sulfure.

1328. **Préparation.** — Berthier conseille de chauffer ensemble un mélange intime de 100 parties de sulfure d'antimoine naturel, 42 parties de limaille de fer, 10 parties de sulfate de soude desséché et 2 parties de charbon. Il se forme du sulfure de sodium qui dissout le sulfure d'arsenic ; le fer réduit le sulfure d'antimoine et donne du sulfure de fer qui passe dans la scorie et de l'antimoine métallique qui se rassemble en un culot au fond du creuset. Toutefois, il faut fondre plusieurs fois le métal avec du carbonate de soude afin de le débarrasser des dernières traces de soufre.

Le métal, obtenu par ce moyen, contenant du fer est désigné en pharmacie sous le nom de *régule d'antimoine martial.*

Comme l'antimoine sert à préparer divers médicaments, il importe de le séparer de l'arsenic auquel il est toujours associé dans la nature. C'est une opération qui est rarement complète et il est difficile d'obtenir l'antimoine assez pur pour que, fortement chauffé au chalumeau avec du carbonate de soude sur du charbon, il ne donne aucune odeur d'arsenic.

Pour opérer la purification des régules d'antimoine que l'on trouve dans le commerce, Liebig conseille de mêler 16 parties d'antimoine grossièrement pulvérisé avec 1 partie de sulfure naturel et 2 parties de carbonate de soude sec et de chauffer le mélange jusqu'à fusion dans un creuset de terre. Il se forme dans cette opération un sulfoantimoniate dans lequel l'antimoine est précipité par l'arsenic ; le fer, le plomb et

le cuivre de ces sulfures restent dans la scorie avec le sulfoarséniate, l'antimoine se rassemble en culot au fond du creuset. Il convient de le refondre deux fois avec son poids de carbonate de soude, qui lui enlève les dernières traces de soufre. On obtient 15 parties de régule purifié pour 16 parties du produit employé, mais il n'est pas absolument dépouillé d'arsenic.

M. Wöhler chauffe dans un creuset 4 parties de régule avec 5 parties de nitre et 2 parties de carbonate de potasse sec. La masse brûle tranquillement et se transforme en antimoniate et arseniate de potasse, que l'on sépare par un lavage prolongé à l'eau froide. On réduit ensuite l'antimoniate en le chauffant au rouge avec la moitié de son poids de tartre, ce qui donne un régule d'antimoine et de potassium, que l'on pulvérise et que l'on jette dans l'eau où il donne un violent dégagement d'hydrogène ; il reste une poudre d'antimoine qu'on réunit ensuite par la fusion.

On remplace aujourd'hui le nitre et le carbonate de potasse par les sels de soude correspondants, dont l'emploi est plus économique. L'antimoniate de soude est d'ailleurs plus insoluble encore que celui de potasse.

On obtient encore de l'antimoine très-pur en fondant de la poudre d'Algaroth avec du flux noir ou avec un mélange de carbonate de soude et de charbon. On refond ensuite le métal avec un peu de carbonate de soude additionné de salpêtre pour enlever les dernières traces de chlore et de charbon.

M. Lefort recommande de fondre avec du sucre l'oxyde d'antimoine obtenu en traitant l'antimoine du commerce par l'acide azotique ; dans cette oxydation l'arsenic passe alors à l'état d'acide arsénique soluble.

1529. **Propriétés.** — L'antimoine est doué de l'éclat métallique, il a presque la blancheur de l'étain ; sa structure est très-cristalline et lamelleuse ; aussi les pains d'antimoine sont-ils faciles à reconnaître à leur surface recouverte d'une étoile produite par des cristallisations arborescentes, qui rayonnent du centre à la circonférence. Sa densité est 6,7, il est cassant et facile à pulvériser ; il fond à la température de 430° et cristallise en rhomboèdres par le refroidissement ; il est volatil au rouge vif, surtout dans un courant de gaz. Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire ; mais quand il est porté au rouge, il brûle avec facilité dès qu'il a le conctact de l'air, en répandant une fumée blanche inodore d'oxyde d'antimoine. On fait ordinairement l'expérience en laissant tomber d'une certaine hauteur de l'antimoine

bien rouge sur une planche qui le projette de tous côtés en globules très-petits, qui s'enflamment avec vivacité, en donnant d'épaisses vapeurs, qu'il ne faut pas respirer, car elles sont toxiques.

Il se combine directement avec la plupart des métalloïdes, et notamment avec le chlore, dans lequel il brûle vivement, même quand on opère à la température ordinaire.

Les acides chlorhydrique et sulfurique faibles sont sans action sur lui ; concentré, l'acide chlorhydrique le dissout avec lenteur, en dégageant de l'hydrogène ; l'acide sulfurique concentré et chaud le transforme en sulfate d'antimoine, en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide azotique le transforme en acide antimonique insoluble, l'eau régale le dissout facilement, en donnant du chlorure d'antimoine.

1330. **Antimoine obtenu par la pile.** — L'électrolyse des dissolutions étendues d'antimoine donne un métal cristallin d'une densité égale à 6,6 environ qui ne diffère pas du métal ordinaire. Mais si l'on opère sur une dissolution concentrée de 1 partie d'émétique et de 4 parties de chlorure d'antimoine, avec un courant faible, on obtient de l'antimoine amorphe d'une densité plus faible (5,74 à 5,83) qui possède la curieuse propriété d'être explosible. Quand on le chauffe ou quand on le soumet à la percussion, il se transforme en antimoine ordinaire en développant une grande quantité de chaleur. Il se produit en même temps des fumées de chlorure d'antimoine que l'antimoine retenait en proportion notable (de 6 à 22 pour 100). C'est au dégagement de cette matière, au moment de la transformation isomérique du métal qu'est due sa propriété explosive. Les dissolutions de bromure et d'iodure donnent des résultats analogues (Gore).

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ANTIMOINE.

L'antimoine forme avec l'oxygène deux composés, l'oxyde d'antimoine, SbO^5, et l'acide antimonique, SbO^5 ; ces deux composés donnent en s'unissant un composé intermédiaire, l'acide antimonieux SbO^4.

Oxyde d'antimoine, SbO^5.

1331. **Préparation et propriétés.** — On le prépare ordinairement en chauffant de l'antimoine au rouge dans un creuset percé latéralement de deux trous et recouvert par un creuset semblable, dont le fond est également percé. On détermine ainsi un courant d'air dans l'intérieur

du creuset inférieur, sous l'influence oxydante duquel l'antimoine volatilisé se transforme en oxyde d'antimoine qui se dépose sous forme d'aiguilles satinées (fleurs argentines d'antimoine) à la partie supérieure du creuset. Ces aiguilles sont souvent accompagnées de petits octaèdres réguliers (Wöhler). Lorsqu'on chauffe de l'antimoine dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'air très-lent, il se dépose, d'après Terreil, de l'oxyde octaèdrique dans les parties froides du tube, et de l'oxyde prismatique dans le voisinage du métal. Si l'on essaye de sublimer l'oxyde octaédrique, il se transforme totalement en cristaux prismatiques dans un courant rapide de gaz. Ces deux formes incompatibles de l'acide antimonieux sont les mêmes que celles de l'acide arsénieux, seulement tandis que, pour l'acide antimonieux, la forme prismatique est la forme la plus fréquente et la plus stable, pour l'acide arsénieux, c'est la forme octaèdrique. (H. Debray.)

La décomposition par l'eau de l'oxychlorure d'antimoine donne également les deux formes de l'oxyde d'antimoine. A 150°, en vases clos, on obtient l'oxyde prismatique, la décomposition lente à la température ordinaire fournit l'oxyde octaèdrique.

L'oxyde d'antimoine existe dans la nature sous ces deux formes, en Bohême, en Algérie dans la province de Constantine, à Bornéo. La valentinite (prisme rhomboïdal droit), a pour densité 3,70, la sénarmontite (octaèdres réguliers) a pour densité 5,11; les produits artificiels ont la même densité.

L'oxyde d'antimoine chauffé devient jaune, il fond au rouge et se sublime. Il est insoluble dans l'eau, l'acide azotique, mais il se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et dans les alcalis. Son meilleur dissolvant est l'acide tartrique ou le bitartrate de potasse avec lequel il forme l'émétique. Les réducteurs (charbon, hydrogène), le ramènent facilement à l'état métallique. L'oxyde prismatique pur est plus facilement attaquable par les divers réactifs que l'oxyde octaèdrique.

L'oxyde d'antimoine hydraté SbO^3,HO s'obtient en versant à froid une dissolution de protochlorure d'antimoine dans du carbonate de soude. A chaud, on obtient des cristaux anhydres d'oxyde d'antimoine. C'est une base faible qui joue aussi le rôle d'acide vis-à-vis des oxydes basiques.

Acide antimonieux, $SbO^3.SbO^5 = 2(SbO^4)$.

1332. Il se forme dans l'action de l'acide azotique sur l'antimoine métallique, lorsqu'on chauffe à l'air de l'oxyde d'antimoine, ou que l'on décompose par la chaleur l'acide antimonique. Poudre blanc-jaunâtre, un peu soluble dans l'eau, que l'acide chlorhydrique décompose en donnant du sesquichlorure d'antimoine et de l'acide antimonique, le tartrate acide de potasse le décompose de la même manière. Fondu avec la potasse, il forme un sel double $KO,SbO^3 + KO,SbO^5$, soluble dans l'eau bouillante et incristallisable. Il existe dans la nature un sel de chaux correspondant au sel de potasse, la bornine ($2CaO,Sb^2O^4$).

Acide antimonique, SbO^5.

1333. L'acide antimonique s'obtient lorsqu'on décompose par l'eau bouillante le pentachlorure d'antimoine, ou lorsqu'on traite le métal par une eau régale contenant un grand excès d'acide azotique. Dans ces conditions, il retient un équivalent d'eau (SbO^5,HO). C'est une poudre jaunâtre à peu près insoluble dans l'eau à laquelle il communique cependant une réaction acide, insoluble à froid dans l'ammoniaque, soluble dans la potasse caustique et dans l'acide chlorhydrique concentré.

L'acide antimonique donne avec les bases, des antimoniates monobasiques qui correspondent aux métaphosphates ; il existe toutefois des antimoniates bibasiques $2RO,SbO^5$ et RO,HO,SbO^5 qui correspondent aux pyrophosphates. M. Frémy qui les a découverts les a désignés à tort sous le nom de métaantimoniate et de bimétaantimoniate. Mais on ne connaît pas d'antimoniates tribasiques correspondants aux phosphates et aux arséniates ordinaires.

Antimoniates.

1334. Les antimoniates monobasiques sont gélatineux et incristallisables, les antimoniates bibasiques sont cristallins, le pyroantimoniate acide de soude $NaO,HO,SbO^5 + 6HO$ est insoluble. C'est le seul sel de soude qui possède ce caractère ; aussi peut-on employer le sel correspondant de potasse $NaO,HO,SbO^5,6HO$ (bimétaantimoniate de potasse de M. Frémy) comme réactif des sels de soude.

1335. **Antimoniate de potasse** $KO,SbO^5 + 5HO$. — On l'obtient en

oxydant l'antimoine par l'azotate de potasse (1 partie d'antimoine pour 4 de nitre). On chauffe le mélange dans un creuset de terre et on reprend d'abord la masse fondue par l'eau froide pour dissoudre l'azotite de potasse qui s'est formé dans la réaction en même temps que de l'antimoniate anhydre insoluble dans l'eau froide ; par une ébullition prolongée, on transforme cet antimoniate en un sel hydraté soluble dans l'eau. La solution aqueuse ainsi obtenue donne par évaporation une masse sirupeuse, lentement soluble dans l'eau.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans la solution de l'antimoniate neutre, il se précipite un sel acide $KO,2SbO^5$ qui est insoluble dans l'eau, mais qui peut se dissoudre à chaud dans la solution de l'antimoniate neutre et s'y dépose par refroidissement sous forme de poudre cristalline. C'est ce produit que l'on connaît en médecine sous le nom d'*antimoine diaphorétique lavé ;* comme il est facile à obtenir exempt d'arsenic, il peut servir à préparer les autres combinaisons médicinales de l'antimoine.

1336. **Pyroantimoniate neutre de potasse** $2KO,SbO^5$. — On obtient ce sel en fondant, dans un creuset d'argent, de l'acide antimonique (ou de l'antimoniate de potasse) avec un grand excès de potasse. On reprend par une petite quantité d'eau et on évapore dans le vide. Il se dépose un sel blanc, cristallin, déliquescent, que l'eau décompose en le transformant en sel acide ($KO,HO,SbO^5,6HO$), jouissant de la propriété de précipiter la soude.

1337. **Pyroantimoniate acide de potasse.** — (Bimétaantimoniate de M. Frémy.) On le désigne aussi quelquefois sous le nom d'antimoniate grenu, parce qu'il est cristallin. C'est un sel blanc, peu soluble dans l'eau froide et beaucoup plus soluble dans l'eau à 45 ou 50°. Sa dissolution froide s'altère à la longue, le sel se transformant en antimoniate monobasique ; à l'ébullition, cette transformation est instantanée. Lorsqu'on se sert de ce sel pour reconnaître la soude, il faut donc ne faire la dissolution qu'au moment de s'en servir.

Voici comment M. Frémy prépare ce réactif[1]. On commence par préparer la solution d'antimoniate neutre de potasse comme il vient d'être dit (1335) et on l'évapore dans une capsule d'argent ou de platine ; lorsqu'elle a atteint une consistance presque sirupeuse, et que l'antimoniate de potasse gommeux commence à se déposer et à former une pellicule à la surface du liquide, on y ajoute plusieurs fragments de potasse

[1] *Traité de Chimie,* t. III, p. 853.

caustique, afin de transformer l'antimoniate neutre en antimoniate bibasique, et l'on continue à évaporer en refroidissant de temps en temps une goutte ou deux de liqueur sur une lame de verre. Quand elle commence à cristalliser, on retire la capsule du feu et on la laisse refroidir ; il se forme, au bout de quelques instants, un dépôt cristallin très-abondant qui est un mélange d'antimoniates bibasiques de potasse ($2KO,SbO^5$ et $KO,HO,SbO^5 + 6HO$). On décante la liqueur alcaline et l'on dessèche le sel sur des doubles de papier, ou mieux sur de la porcelaine dégourdie.

Pour faire usage de ce réactif, on en prend 5 ou 6 grammes que l'on introduit dans un verre à expériences ; on verse sur ce sel 10 à 15 grammes d'eau froide, afin de dissoudre l'excès de potasse que le sel peut retenir et de décomposer le pyroantimoniate neutre en sel acide ($KO,HO,SbO^5 + 6HO$), qui est peu soluble dans l'eau froide. On décante la liqueur et on lave à 3 ou 4 reprises le bimétaantimoniate.

Ces derniers lavages devant être faits assez rapidement pour dissoudre le moins possible de pyroantimoniate acide de potasse, lorsqu'on s'est assuré que la potasse en excès a été enlevée, on laisse le sel acide en contact avec l'eau, pendant quelques minutes ; on filtre la liqueur qui est toujours un peu trouble et l'on peut s'en servir pour reconnaître des quantités très-faibles de sel de soude.

On prépare encore le réactif de la soude en calcinant 1 partie d'antimoine avec 4 parties de nitre ; on fond la masse résultant de cette opération avec son poids de carbonate de potasse, on obtient ainsi un sel blanc, soluble dans l'eau bouillante, qui précipite immédiatement les sels de soude.

Les autres antimoniates monobasiques ou bibasiques offrent peu d'intérêt.

Trichlorure d'antimoine, $SbCl^3$.

1338. **Préparation.** — On l'obtient de plusieurs manières :

1° En distillant 1 partie d'antimoine avec 2 parties de bichlorure de mercure ;

2° En attaquant l'antimoine par une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et de 4 parties d'acide chlorhydrique, évaporant à sec et distillant ;

3° Le meilleur procédé consiste à faire passer du chlore sur le métal en excès.

1339. **Propriétés.** — Matière incolore, d'apparence butyreuse (beurre d'antimoine des anciens chimistes), fusible à 72°, volatile à 225°. Le chlorure d'antimoine absorbe rapidement l'humidité de l'air et se dissout dans une petite quantité d'eau ; mais si l'on ajoute une plus grande quantité d'eau, il se décompose en produisant un précipité blanc cristallin, connu sous le nom de poudre d'Algaroth, que l'on employait autrefois, en médecine, aux mêmes usages que l'émétique. Ce corps est un oxychlorure d'antimoine (SbO^2Cl) qui se dissout dans un excès d'acide chlorhydrique (beurre d'antimoine liquide). La poudre d'Algaroth se décompose elle-même en présence d'une grande quantité d'eau, en donnant de l'oxyde d'antimoine.

Le chlorure d'antimoine se combine aux chlorures alcalins. M. Dehérain a décrit les combinaisons cristallisées $AzH^4Cl,SbCl^5$ et $(AzH^4Cl)^2 SbCl^5$. Il absorbe le gaz ammoniaque, et donne avec lui les deux combinaisons $AzH^3,SbCl^5$ et $2AzH^3,SbCl^5$ qui, en s'unissant à l'acide chlorhydrique, donnent naissance aux deux combinaisons précédentes.

1340. **Usages.** — On se sert du beurre d'antimoine pour cautériser les morsures des chiens enragés ou les piqûres d'animaux venimeux, pour bronzer le cuivre et les armes et les préserver de l'oxydation ; dans ce cas, le fer de l'arme détermine, en réagissant sur le chlorure, un dépôt superficiel d'antimoine, bien moins altérable que le fer.

Pentachlorure d'antimoine, $SbCl^5$.

On l'obtient facilement en faisant passer du chlore en excès sur du trichlorure d'antimoine. Il est liquide à la température ordinaire, jaunâtre, et répand des fumées blanches à l'air. Il se décompose en chlore et protochlorure d'antimoine quand on essaye de le distiller. La facilité avec laquelle il cède son chlore le fait employer comme chlorurant en chimie organique. L'eau le décompose en acide antimonique et acide chlorhydrique ; on peut néanmoins obtenir un chlorure hydraté en le dissolvant dans une très-petite quantité d'eau et faisant évaporer la liqueur sur de l'acide sulfurique. Il se dépose des cristaux déliquescents, correspondant à la formule $SbCl^5,4HO$.

1341. **Combinaisons.** — Le perchlorure d'antimoine se combine à l'ammoniaque et au chlorhydrate d'ammoniaque en plusieurs proportions. M. Dehérain a obtenu les composés

$$SbCl^5,3AzH^3,\ SbCl^5.4AzH^3,\ SbCl^5,3AzH^4Cl \text{ et } SbCl^5,\ 4AzH^4Cl.$$

Ce dernier forme des beaux octaèdres d'un jaune doré. On connaît aussi

des combinaisons du perchlorure d'antimoine avec le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore, avec les chlorures de soufre et de sélénium.

Enfin, le pentachlorure d'antimoine absorbe l'hydrogène sulfuré avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique. Il se produit une masse cristalline blanche SbS^2Cl^5 qui correspond au sulfochlorure de phosphore. Ce composé, facilement fusible, ne peut être distillé; la chaleur le décompose en protochlorure et soufre; l'eau le décompose aussi en mettant du soufre en liberté et en produisant de l'oxychlorure (Cloëz).

Bromure d'antimoine, $SbBr^5$.

1342. Le brome attaque l'antimoine avec beaucoup de violence; pour préparer commodément le bromure, on dissout le brome dans le sulfure de carbone et on y projette peu à peu le métal; le bromure reste en dissolution. Par évaporation, on l'obtient en octaèdres dérivant du prisme rhomboïdal droit (Nicklès). Il fond à 90° et bout à 275° (H. Kopp). La moindre quantité d'eau le décompose en donnant une quantité correspondante d'oxybromure (SbO^2Br).

Le bromure d'antimoine forme, avec l'éther, deux combinaisons

$$SbBr^5,C^4H^5O \quad \text{et} \quad SbBr^5,2C^4H^5O \quad \text{(Nicklès).}$$

Iodure d'Antimoine, SbI^5.

1343. On le prépare comme le précédent, c'est-à-dire en ajoutant de l'antimoine en poudre dans une solution d'iode dans le sulfure de carbone; par évaporation, il cristallise en petites tables rouges appartenant aussi au système du prisme rhomboïdal droit (Nicklès). Il prend naissance avec d'autres produits quand on chauffe un mélange de sulfure d'antimoine et d'iode (Schneider). Lorsqu'on dissout du sulfure d'antimoine dans de l'iodure d'antimoine fondu, et qu'on reprend la masse solidifiée par de l'acide chlorhydrique pour enlever l'excès d'iodure, on obtient des cristaux rouge-brun, insolubles dans l'eau de sulfoiodure SbS^2I (analogue à l'oxychlorure). Ce composé n'est pas détruit par l'eau et les acides étendus (R. Schneider).

Il existe des combinaisons doubles d'iodure d'antimoine avec les iodures alcalins ou métalliques; tous ces composés sont altérables par l'eau et solubles dans l'acide chlorhydrique.

Fluorures d'antimoine.

1344. Il existe deux fluorures d'antimoine correspondants aux deux oxydes ; pour obtenir le trifluorure, on dissout l'oxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique et on évapore la dissolution entre 70° et 90° ; il se dépose des octaèdres (Prisme rhomboïdal droit), ou des petites paillettes quand l'acide est en excès. Ce fluorure est déliquescent et donne des fluorures doubles $2KFl, SbFl^5$ avec les fluorures alcalins qui sont bien cristallisés.

Le pentafluorure $SbFl^5$, peut être obtenu en dissolvant l'acide antimonique dans l'acide fluorhydrique. Il est incristallisable.

M. Marignac a décrit des fluantimoniates et des fluoxyantimoniates alcalins bien cristallisés. Ce sont des sels très-solubles, leur dissolution n'est troublée ni par les acides, ni par les alcalis, ni même par l'hydrogène sulfuré, du moins au premier instant. En présence des carbonates alcalins le précipité se produit rapidement à l'ébullition ; avec l'acide sulfhydrique le précipité n'a lieu qu'après plusieurs jours. Les fluoantimoniates de zinc et de cuivre n'ont pu être obtenus en cristaux nets ; ils se prennent en une masse cristalline analogue au miel.

Les fluoantimoniates de potasse ont pour formule $KFl,SbFl^5$ et $2KFl, SbFl^5 + 2HO$, le fluoxyantimoniate de soude $NaFl + SbO^2Fl^5 + HO$; on obtient le premier en traitant l'antimoniate de potasse gommeux par l'acide fluorhydrique ; le second se produit en présence d'un excès de fluorure de potassium. Le sel de soude a été obtenu en traitant la solution d'acide antimonique dans un excès d'acide fluorhydrique par le carbonate de soude.

SULFURES D'ANTIMOINE.

Il existe deux sulfures d'antimoine qui correspondent, comme les deux chlorures, aux acides de l'antimoine. Le persulfure a peu d'intérêt, on le prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution acide de perchlorure ou d'antimoniate de potasse. C'est un précipité jaune hydraté, que la chaleur décompose en soufre et protosulfure. C'est un sulfacide.

Protosulfure.

1345. **État naturel et propriétés.** — Il est abondant dans la nature, en filons dans les terrains anciens, où il est associé à du quartz et à du sulfate de baryte, ou en amas dans les terrains neptuniens. Les cristaux

sont des prismes rhomboïdaux. Leur densité est 4,62. Ce sulfure est tellement fusible, qu'on peut le fondre à la flamme d'une bougie ; aussi le sépare-t-on facilement de sa gangue par une simple fusion. On le coule ensuite en pains pour le livrer au commerce. On peut le préparer dans les laboratoires, en fondant à plusieurs reprises un mélange d'antimoine et de soufre. Celui qu'on obtient en précipitant une dissolution d'oxyde d'antimoine par l'acide sulfhydrique est un sulfure hydraté d'une couleur rougeâtre, qui perd son eau à une douce chaleur sans changer de couleur. Chauffé plus fort, il devient noir.

Le sulfure d'antimoine se volatilise à une température élevée ; il se grille facilement et se transforme en oxyde d'antimoine, qui s'unit avec la portion du sulfure non décomposée et donne des substances connues sous les noms de *verre d'antimoine*, de *safran des métaux*, de *foie d'antimoine*, qui ne sont en définitive que des oxysulfures de composition variable et contenant parfois un peu de silice provenant des creusets dans lesquels on les a fondus (verre d'antimoine). Il existe un oxysulfure naturel (SbS^2O).

L'hydrogène réduit complétement le sulfure d'antimoine; le charbon le réduit partiellement, en donnant du sulfure de carbone et de l'antimoine. Le fer et d'autres métaux le désulfurent facilement.

Les acides l'attaquent plus facilement que le métal ; nous rappellerons seulement ici que l'acide chlorhydrique concentré peut le dissoudre complétement, en donnant du protochlorure d'antimoine et de l'acide sulfhydrique pur. Le sulfure d'antimoine est un sulfacide. C'est ce que l'on démontre facilement avec le sulfure hydraté.

1346. **Kermès.** — On désigne sous ce nom un oxysulfure d'antimoine, employé encore actuellement en médecine, que l'on prépare de la manière suivante :

On fait bouillir, pendant une heure environ, 1 partie de sulfure d'antimoine pulvérisé, 22 1/2 parties de carbonate de soude desséché et 250 parties d'eau ; la liqueur filtrée, laisse déposer par refroidissement une matière d'un jaune brun, c'est le kermès. Le sulfure, en réagissant sur le carbonate de soude, donne du sulfure de sodium, de l'oxyde d'antimoine, et dégage de l'acide carbonique. Du sulfure d'antimoine s'unit au sulfure de sodium, et l'oxyde d'antimoine à de la soude. Ces deux corps restent dissous dans l'eau bouillante ; mais par refroidissement la liqueur laisse déposer une partie du sulfure d'antimoine et de l'antimoniate de soude dissous, à l'état de kermès. Ce composé retient toujours un peu de sulfure alcalin.

Si, dans la liqueur froide qui contient encore une certaine quantité de sulfoantimonite, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on en précipite du sulfure d'antimoine hydraté rougeâtre, mélangé de sexquioxyde, qu'on désignait autrefois sous le nom de *soufre doré d'antimoine.*

1347. **Cinabre ou vermillon d'antimoine.** — Ce composé employé depuis quelques années dans l'industrie est un oxysulfure de même composition que le produit naturel SbS^2O. On l'obtient en précipitant à chaud le chlorure d'antimoine par l'hyposulfite de soude en excès. Ce produit inaltérable à l'air, à la lumière et aux émanations sulfureuses, s'emploie dans la fabrication des toiles et des papiers.

Sulfoantimonites.

1348. Le sulfure d'antimoine est soluble dans les sulfures alcalins avec lesquels il forme des composés bien cristallisés. Ces sels doubles donnent, dans les dissolutions métalliques, des précipités peu étudiés, qui sont peut-être analogues aux sulfoantimonites naturels ; la plupart de ceux-ci peuvent se rapporter aux trois types suivants :

1° Le type $3RS,SbS^3$, qui comprend la boulangérite (sulfure double de plomb et d'antimoine, et l'argyrithrose, sulfure double d'argent et d'antimoine), la bournonite $[3(Pb,Cu)S,SbS^3]$.

2° Le type $2RS,SbS^3$, auquel appartiennent la panabase (sulfure triple d'antimoine, de fer et de cuivre $2(Cu,Fe)S,SbS^3$, et la plumonite $(2PbS,SbS^3)$.

3° Le type RS,SbS^3, qui comprend la zinckenite (sulfure double de plomb et d'antimoine), la miargyrite (sulfure d'argent et d'antimoine), la berthierite (sulfure de fer et d'antimoine).

Sulfoantimoniates.

1349. Les sulfoantimoniates alcalins sont solubles et cristallisables, ils ont la composition des phosphates ordinaires, c'est-à-dire que leur composition rentre dans le type tribasique $3RS,SbS^5$. Les mieux étudiés sont le sel de potasse, et surtout le sel de soude (sel de Schlippe) $3NaS,SbS^5 + 9HO$, qui cristallise en cristaux jaunes volumineux, formés de tétraèdres réguliers, très-solubles.

On prépare ce sel, qui est quelquefois employé en médecine, en chauffant un mélange de protosulfure d'antimoine, de soufre, de carbonate de soude et de chaux ; on reprend par l'eau et on évapore.

Seleniures d'antimoine.

1350. Le sélénium s'unit à l'antimoine avec dégagement de chaleur, en donnant un produit qui ressemble beaucoup au protosulfure. On obtient aussi ce composé en faisant passer un courant d'hydrogène sélénié dans une solution d'émétique.

Il existe aussi un pentaséléniure $SbSe^5$, qui donne des combinaisons isomorphes des sulfoantimoniates ; la mieux connue est le sel de sodium $3NaSe,SbSe^5 + 9HO$, que l'on prépare de la même manière que son correspondant. Ce composé sert à préparer le pentaséléniure que l'on isole par les acides.

Il existe même un composé mixte de sélénium et de soufre, que l'on obtient en faisant bouillir du sélénium avec du sulfoantimoniate de sodium ($3NaS,SbS^3Se^2 + 9HO$).

Tellurures d'antimoine.

1351. On connaît deux combinaisons cristallines de tellure et d'antimoine $SbTe^2$ et $SbTe^3$. On les obtient directement, elles sont douées toutes deux de l'éclat métallique, le tritellure a la couleur de l'étain (Oppenheim).

Sels d'antimoine.

L'oxyde d'antimoine forme avec les acides des sels peu stables (à l'exception des tartrates) on connaît peu de sels neutres de cet oxyde ; les mieux définis, les tartrates et les oxalates, peuvent être envisagés comme résultant de l'union d'un acide anhydre avec le sesquioxyde d'antimoine qui, d'après M. Péligot, se comporterait alors comme un protoxyde d'un radical analogue à l'oxyde d'uranyle. La composition de ces sels deviendrait donc $(SbO^2)O,A$; le corps SbO^2 serait l'antimonyle analogue à l'uranyle, la poudre d'Algaroth serait le chlorure de ce composé $(SbO^2)Cl$.

1352. **Azotate d'antimoine.** — L'oxyde d'antimoine se dissout dans l'acide azotique fumant et donne un azotate basique nacré $2SbO^5,AzO^5$, que l'eau décompose en oxyde d'antimoine et acide azotique.

1353. **Sulfates d'antimoine.** — L'acide sulfurique fumant dissout l'oxyde d'antimoine et donne le sel $SbO^5,3SO^5$ en petits cristaux blancs brillants.

L'action de l'acide sulfurique concentré sur l'oxychlorure d'anti-

moine donne un sulfate $SbO^3,4SO^3,HO$, cristallisé en petites aiguilles.

1354. **Phosphate d'antimoine.** — L'acide phosphorique dissout aussi l'oxyde d'antimoine et donne un sel cristallisable qui est décomposé par l'eau en sels basiques.

Hydrure d'antimoine SbH^3 ?

On sait que les dissolutions d'antimoine, introduites dans l'appareil de Marsh donnent un gaz qui brûle avec une flamme blanche et donne dans les mêmes circonstances que l'hydrogène arsenié, des tâches noires d'antimoine.

Il est probable que l'hydrogène ainsi dégagé contient de l'hydrogène antimonié SbH^3, mais la proportion de ce gaz est toujours très-minime et ne dépasse jamais 2 ou 3 p. 0/0. Un alliage de 2 parties de zinc et de 1 d'antimoine traité par l'acide chlorhydrique en fournirait la plus forte proportion. L'hydrogène antimonié réagit sur les dissolutions métalliques comme l'hydrogène arsenié.

ALLIAGES D'ANTIMOINE.

L'antimoine donne peu d'alliages utiles, le plus important est l'alliage des caractères d'imprimerie qui contient environ 20 d'antimoine et 80 de plomb. Il entre également dans la composition du Pewter des anglais qui sert à faire des brocs et des vases à boire. Cet alliage principalement composé d'étain contient 8 p. 0/0 d'antimoine, 1 de bismuth, et 4 de cuivre.

Le métal de la reine, le métal d'Alger, contiennent de l'étain, du plomb, du bismuth, de l'antimoine.

1355. **Antimoine et potassium.** — Serullas a obtenu cet alliage en calcinant pendant deux ou trois heures au rouge, un mélange de 6 parties d'émétique (tartrate double de potasse et d'antimoine) avec une partie d'azotate de potasse ou encore parties égales d'antimoine métallique et de crème de tartre (bitartrate de potasse). On trouve au fond du creuset une masse métallique lamelleuse, très-dense, cassante et d'un gris bleuâtre.

Quand le mélange a été fortement chauffé et que le refroidissement est très-lent, l'alliage est nettement cristallisé et doué de l'éclat métallique ; il peut contenir jusqu'à 12 p. 0/0 de potassium. On le conserve dans l'huile de napthe ou du pétrole.

L'antimoniure de potassium décompose l'eau avec énergie, et s'il est

très-divisé il s'enflamme à l'air humide et détone au contact d'une petite quantité d'eau. Serullas a obtenu des antimoniures pyrophoriques en calcinant un mélange intime de 100 parties d'antimoine, 75 parties de crème de tartre et 12 parties de noir de fumée. L'eau acidulée par l'acide chlorhydrique en dégage un peu d'hydrogène antimonié.

1556. **Antimoine et fer.** — C'est l'alliage de Réaumur, matière très-dure et qui fait feu sous le briquet. On l'obtient en fondant au creuset brasque, au rouge blanc, un mélange de 70 parties d'antimoine et de 30 parties de fer.

1557. **Antimoine et zinc.** — On connaît deux alliages cristallisés de ces métaux $SbZn^5$ et SbZn dont le caractère chimique saillant est de décomposer l'eau à 100°.

Le premier renferme 42,8 p. 0/0 de zinc et 57,2 d'antimoine ; il cristallise en prismes rhomboïdaux d'un blanc d'argent qui ne sont pas modifiés par un excès de zinc ; avec un léger excès d'antimoine on n'obtient que des lamelles minces d'alliage SbZn. Ce dernier contient 33,5 p. 0/0 de zinc, mais pour l'obtenir en beaux cristaux, il faut faire fondre et refroidir lentement un alliage renfermant au plus 31 p. 0/0 de zinc.

CARACTÈRES DES DISSOLUTIONS D'ANTIMOINE.

Dissolutions d'oxyde d'antimoine. — Elles se décomposent quand on les étend, à moins qu'elles ne soient trop fortement acides. La présence de l'acide tartrique empêche dans tous les cas la précipitation.

Potasse. Soude. — Précipité blanc, soluble dans un grand excès d'alcali.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Même réaction, avec dégagement d'acide carbonique.

Acide sulfhydrique. — Précipité rouge caractéristique dans des liqueurs acides, insoluble dans l'acide chlorhydrique froid, soluble dans l'acide chaud et dans les sulfures alcalins.

Chlorure d'or. — Les solutions chaudes d'oxyde d'antimoine réduisent les sels d'or et en précipitent l'or métallique.

Dissolutions antimoniques. — Les solutions alcalines sont précipitées par les acides, le précipité se redissout facilement dans l'acide chlorhydrique, mais plus difficilement dans l'acide sulfurique et l'acide azo-

tique. L'acide sulfhydrique ne précipite que les dissolutions acides, en donnant un précipité orange.

Chlorure d'or. — Pas de réduction.

Azotate d'argent. — Pas de réduction, mais précipité blanchâtre d'antimoniate soluble dans l'ammoniaque.

Iodure de potassium. — L'iode est précipité par les solutions antimoniques acides, l'acide antimonique est ramené à l'état d'oxyde d'antimoine.

Ces trois derniers caractères distinguent nettement les deux espèces de dissolutions. Les dissolutions acides d'antimoine, quelque soit leur degré d'oxydation, donnent un précipité d'antimoine quand on y introduit une lame de zinc, de fer, de cadmium, de cuivre et d'étain. Le cuivre constitue même un réactif très-délicat de l'antimoine, en solution chlorhydrique, même étendue ; il s'y recouvre d'une couche violacée d'antimoniure de cuivre, facile à distinguer de celle qui se produit dans les mêmes circonstances avec l'arsenic, parce qu'elle ne se sublime pas quand on la chauffe dans un tube.

Les solutions d'antimoine peuvent être facilement reconnues avec l'appareil de Marsh. Elles donnent un anneau et des taches faciles à distinguer de celles de l'arsenic. L'anneau d'antimoine, chauffé dans un tube au contact de l'air, s'oxyde sans se déplacer, les hypochlorites ne dissolvent pas les taches d'antimoine.

Enfin, les combinaisons d'antimoine chauffées au chalumeau dans la flamme d'oxydation, se volatilisent presque entièrement en donnant un enduit blanc jaunâtre de protoxyde d'antimoine ou d'acide antimonieux, dans lequel on reconnaît facilement des cristaux à la loupe. Dans la flamme de réduction, surtout avec du cyanure de potassium, il se forme sur le charbon un globule d'antimoine cassant en même temps qu'un enduit d'oxyde d'antimoine. La flamme du chalumeau prend dans les deux cas une coloration bleu verdâtre.

CHAPITRE XVIII

VANADIUM

VANADIUM, V = 51,3.

Le vanadium[1] a été découvert, en 1830, par Sefström, dans un fer suédois, remarquable par sa ductilité extraordinaire, qu'on avait extrait de la mine de fer de Taberg (en Smaland). Mais c'est surtout des scories d'affinage de la fonte de fer de Taberg, plus riche en vanadium que le fer lui-même, et qui le contiennent à l'état d'acide vanadique, que l'on a extrait d'abord le vanadium. Plus tard, Wöhler reconnut la présence de ce métal dans un minerai de plomb, découvert en 1801 par del Rio, à Zimapan, au Mexique, et que ce savant et, quelque temps après, Collet-Descotils, avaient pris pour un chromate. Ce minerai, assez rare, constitue la vanadinite, $3(3PbO,VO^5) + PbCl$, isomorphe de l'apatite (976) et du chlorophosphate de plomb correspondant[2]. On l'a trouvé depuis dans quelques autres localités, ainsi que d'autres vanadates. On a également trouvé le vanadium dans les schistes cuivreux du Mansfeld, dans la pechblende (minerai noir d'urane), dans certains minerais de fer, et particulièrement dans la bauxite (1022), dans l'argile des environs de Paris. Récemment, M. Roscoë en a constaté la présence dans certains grès du Cheshire. Mais il est toujours très-peu abondant dans les nombreuses matières qui le renferment.

Il a été principalement étudié par Berzelius, mais ce que cet illustre chimiste avait pris pour le métal n'est qu'un oxyde de vanadium VO^2, qui se comporte, ainsi que l'uranyle, comme un véritable

[1] Vanadis est le nom d'une divinité scandinave.

[2] M. Hautefeuille a reproduit la vanadinite, à l'aide du procédé général imaginé par MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron (976).

radical. L'acide vanadique de Berzelius $V'O^3$ est, en réalité, un acide VO^5 ($V' = VO^2$), et le chlorure $V'Cl^3$ un oxychlorure VO^2Cl^3. C'est ce qui résulte d'un travail important de M. Roscoë sur les combinaisons du vanadium.

Il a été isolé, pour la première fois, par M. Roscoë.

1358. **Préparation et propriétés.** — On l'obtient en réduisant le chlorure VCl^4 (bien exempt d'oxygène) par l'hydrogène ou par le sodium et l'hydrogène. On opère la réduction dans une nacelle de platine, contenue dans un tube de porcelaine, que l'on chauffe au rouge blanc, pour terminer la réduction qui est très-longue à s'achever. Le tétrachlorure, liquide volatil, se transforme d'abord en trichlorure, solide non volatil dans l'hydrogène et réductible finalement en métal à une température très-élevée. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, il reste, dans la nacelle, une poudre grisâtre, exempte de chlore, mais qui peut contenir des traces d'oxygène, à cause de la difficulté d'obtenir un chlorure exempt de ce gaz, et parce que, dans une opération de longue durée (plus de 40 heures), il est difficile d'empêcher l'introduction de l'air, par diffusion, dans les appareils.

Le métal, examiné au microscope, est une masse cristalline, ayant l'aspect de l'argent et doué d'un pouvoir réflecteur considérable. Il ne s'altère pas à l'air même à 100°, et ne décompose pas l'eau à cette température. Il devient incandescent, quand on le chauffe à l'air, en se transformant d'abord en oxydes, brun, noir, bleu, et, finalement, en acide vanadique. Il brûle très-vivement dans l'oxygène.

Sa densité est de 5,5 à 15°; insoluble dans l'acide chlorhydrique, même à chaud. L'acide sulfurique le dissout à chaud, en donnant un liquide jaune. L'acide fluorhydrique le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène. L'acide azotique, même étendu, l'attaque énergiquement, en donnant une solution bleue. Fondu avec les alcalis, il donne un vanadate avec dégagement d'hydrogène. Chauffé dans un courant de chlore, il se transforme en chlorure VCl^4; dans un courant d'azote, il donne l'azoture VAz.

OXYDES DE VANADIUM.

1359. On admet l'existence de quatre oxydes de vanadium : le bioxyde VO^2 (vanadyle, ancien vanadium); le trioxyde VO^3 (sous-oxyde de Berzelius); l'oxyde V^3O^4 et l'acide vanadique VO^5.

C'est probablement le bioxyde VO^2 que Berzélius, en réduisant l'a-

cide vanadique par les métaux alcalins, a obtenu sous forme de poudre grise, d'un éclat métallique, soluble dans les acides avec dégagement d'hydrogène en donnant des solutions bleues. Le chlore le transforme en chlorure de vanadyle, le soufre est sans action sur lui. Il est possible d'ailleurs que cet oxyde ait été mélangé d'un peu d'azoture.

Le mieux connu est le trioxyde (protoxyde de Berzélius) que l'on obtient, quand on réduit l'acide vanadique par l'hydrogène ou le charbon; à l'air, il se transforme, à la longue, en cristaux bleus de tétroxyde VO^4.

On obtient ces divers oxydes en dissolution, en réduisant par le zinc les dissolutions d'acide vanadique dans l'acide sulfurique; la dissolution devient bleue, quand elle ne contient plus que l'oxyde VO^4; brune, pour l'oxyde VO^5, et violette, quand l'oxyde est ramené à l'état de bioxyde. A cet état, elle constitue un réducteur très-puissant.

ACIDE VANADIQUE.

1560. **Préparation et propriétés.** — On l'obtient en décomposant le vanadate d'ammoniaque, finement pulvérisé, dans un creuset de platine ouvert. On chauffe à une température voisine du rouge, en remuant de temps en temps. Le vanadate devient d'abord noir, et prend ensuite, à mesure qu'il absorbe l'oxygène atmosphérique, une couleur rouge brun. L'acide vanadique, refroidi, est moins foncé; à froid, il a la couleur de la rouille; il n'a ni saveur, ni odeur; il est légèrement soluble dans l'eau, (1/1000 au plus) qu'il colore en jaune clair. Cette solution rougit fortement le papier de tournesol. Il fond au rouge et ne se décompose même pas au rouge blanc, s'il n'a pas le contact des matières organiques. Il cristallise en se refroidissant, et sa solidification est ordinairement, accompagnée d'un dégagement très-sensible de chaleur et de lumière; si l'acide vanadique est impur ou partiellement réduit, il ne cristallise plus; au moment de la solidification, il se produit des excroissances ayant la forme de choux-fleurs, et la masse solidifiée est ordinairement noirâtre.

L'acide chlorydrique dissout l'acide vanadique en prenant une teinte orangée, et la dissolution, qui dégage un peu de chlore, a la propriété de dissoudre facilement l'or et le platine. Tous les acides forts le dissolvent comme l'acide chlorhydrique, en donnant des dissolutions colorées qui se réduisent facilement et deviennent vertes sous l'influence des matières organiques. L'acide sulfhydrique les fait passer au bleu.

VANADATES.

Les vanadates naturels sont tribasiques comme les phosphates correspondants. La vanadate de soude que l'on obtient lorsqu'on fond l'acide vanadique avec du carbonate de soude, est également tribasique; c'est-à-dire qu'il se dégage 3 équivalents d'acide carbonique dans cette fusion.

Beaucoup de vanadates artificiels correspondent aux métaphosphates. Tels sont les vanadates de soude (NaO,VO^5), d'ammoniaque (AzH^4O,VO^5), de baryte (BaO,VO^5), auxquels on attribuait la formule ($RO,V'O^5$), avant le travail de M. Roscoë. Il existe d'ailleurs une certaine analogie entre ces sels et les chromates; ils donnent en effet des sels acides comparables aux bichromates. Ainsi le vanadate acide d'ammonium, a pour formule $AzH^4O,2VO^5$ (ou anciennement $AzH^4O,2V'O^5$, comme le bichromate correspondant).

Les seuls vanadates importants sont ceux d'ammoniaque; le sel neutre sert ordinairement à préparer tous les composés du vanadium.

1361. **Vanadates d'ammoniaque.** — On prépare le vanadate neutre en mettant un gros morceau de sel ammoniac dans une solution de vanadate de soude (1367); il se dépose en petits grains cristallins incolores peu solubles dans l'eau froide, bien plus solubles dans l'eau bouillante. A froid, la solution est incolore; à chaud, elle devient jaune, en perdant un peu d'ammoniaque; par la calcination à l'air, on le transforme en acide vanadique.

Il existe deux vanadates acides d'ammoniaque : le premier $AzH^4O,(VO^5)^2$, forme des cristaux d'un jaune orangé foncé, plus solubles à chaud qu'à froid; le second, en grands cristaux d'un très-beau rouge, est un trivanadate $AzH^4O,(VO^5)^3+6HO$.

CHLORURES DE VANADIUM.

1362. M. Roscoë a obtenu trois chlorures de vanadium : VCl^4, VCl^3 et VCl^2.

1° *Tétrachlorure* — On l'obtient en chauffant l'azoture de vanadium VAz dans un courant de chlore; il se forme aussi, lorsqu'on fait passer, à plusieurs reprises, de l'oxychlorure VO^2Cl^3 mélangé de chlore sur du charbon porté au rouge.

C'est un liquide rouge brun, dont la densité est 1,86, qui ne se soli-

difie pas à — 18°. Il bout à 154°, mais en se dissociant partiellement en chlore et VCl^3. Ce dédoublement s'effectue même à la température ordinaire et provoque la rupture des tubes scellés, dans lesquels on le renferme. L'eau le décompose en donnant une solution bleue.

2° *Trichlorure* VCl^3. — On l'obtient en décomposant le tétrachlorure par une ébullition prolongée. On le purifie en le distillant, à 160°, dans une atmosphère d'acide carbonique. C'est un corps solide, cristallisé en belles lames, couleur fleurs de pêcher, qui tombe en déliquescence à l'air, en donnant un liquide brun.

3° *Bichlorure* VCl^2. — Belles tables micacées, vert pomme, que l'on obtient en faisant passer un mélange d'hydrogène et de vapeur de tétrachlorure à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. Avec de l'eau, le bichlorure donne, en se dissolvant, une solution violette.

OXYCHLORURES.

M. Roscoë admet l'existence de quatre oxychlorures, qui sont : le trichlorure de vanadyle VO^2Cl^3, le dichlorure VO^2Cl^2, le monochlorure VO^2Cl et un autre composé V^2O^4Cl.

1363. **Trichlorure de vanadyle** $V^2O^2Cl^3$. — On fait passer un courant d'hydrogène sur un mélange d'acide vanadique et de charbon, contenu dans un tube de verre. Il se forme ainsi du trioxyde, qui est le dernier terme de la réduction de l'acide vanadique par l'hydrogène. On introduit ensuite le mélange de trioxyde et de charbon dans une cornue de grès, où l'on fait passer un courant de chlore. On obtient ainsi un liquide que l'on rectifie sur du sodium pour décomposer les autres chlorures formés[1] ; ce qui donne un liquide jaune clair, bouillant à 126,7, solidifiable au-dessous de 15° et dont la densité de vapeur est 6,15.

1364. **Dichlorure de vanadyle** VO^2Cl^2. — On chauffe le chlorure précédent avec du zinc (vers 400°) ; il se forme un oxyde noir de vanadium VO^2 et un sublimé brillant vert, en cristaux tabulaires de dichlorure, que l'on sépare de l'excès de trichlorure en le chauffant à 130° dans un courant d'acide carbonique sec. Corps déliquescent, que l'eau décompose avec lenteur.

1365. **Monochlorure de vanadyle.** — Poudre brune, légère, qui se forme par l'action de l'hydrogène sur le trichlorure ; insoluble dans

[1] La réaction du chlore sur l'oxyde VO^5 seul, est représentée par la formule

$$3VO^5 + Cl^6 = 2(VO^2Cl^3) + VO^5.$$

l'eau ; il se produit, en même temps, des petits cristaux, microscopiques, jaunes et métalliques (ressemblant à de l'or mussif), qui s'attachent fortement au verre. Cette matière, que M. Schafarik avait prise pour du vanadium métallique, est un composé V^2O^4Cl ou $V^2O^2 + V^2O^2Cl$.

1366. **Azoture de vanadium** VAz. — Lorsqu'on fait réagir le gaz ammoniac sur le trichlorure de vanadyle, on obtient une poudre brune, qui est probablement un azoture VAz^2. Cette matière, chauffée au rouge blanc dans un courant d'ammoniaque, donne une matière semi-métallique, inaltérable à l'air, d'azoture VAz. Mais la réaction de l'ammoniaque sur l'oxychlorure est trop violente, pour qu'on puisse l'utiliser facilement pour obtenir des quantités notables d'azoture de vanadium. On le prépare plus facilement en faisant passer un courant de gaz ammoniaque sur du vanadate d'ammoniaque ou sur de l'oxyde de vanadium VO^3, chauffé au rouge blanc dans une nacelle de platine. Cet azoture avait été considéré par Rose comme le véritable métal.

SULFURES DE VANADIUM.

Ils ont été peu étudiés.

1367. On obtient un sulfure de vanadium (probablement un oxysulfure), en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du protoxyde de vanadium ou sur de l'acide vanadique, chauffé au rouge.

C'est un corps noir, brillant, insoluble dans les acides et dans les alcalis hydratés.

Lorsqu'on traite un sel de vanadium contenant VO^2, par un sulfure soluble, il se forme un précipité noir qui se dissout dans un excès de réactif en donnant une coloration rouge foncé, comme celle de l'hypermanganate de potasse. Ce précipité est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Les vanadates alcalins donnent, avec les sulfures alcalins ou l'acide sulfhydrique, une coloration rouge ou brune, si le sel est concentré. Cette dissolution colorée, traitée par l'acide chlorhydrique étendu, laisse précipiter la majeure partie du vanadium à l'état d'oxysulfure (VO^2S^5?), correspondant à l'acide vanadique, d'une couleur brune moins foncée que le précédent ; d'ordinaire la dissolution devient bleue après cette précipitation. Pour précipiter complétement le vanadium à l'état de sulfure, il faut ajouter une quantité convenable d'une dissolution de cuivre aux sulfosels ; le sulfure de cuivre entraîne avec lui le vanadium, en donnant, suivant l'état d'oxydation de la liqueur

primitive, un sulfovanadite ou un sulfovanadate de cuivre, complètement insoluble.

EXTRACTION DE L'ACIDE VANADIQUE.

1368. Sefstrom traitait les scories d'affinage de la fonte de la manière suivante :

On les porphyrise et on les calcine avec leur poids d'azotate de potasse et deux fois leur poids de carbonate de soude. Le mélange est fortement chauffé pendant une heure. La masse refroidie, pulvérisée, est épuisée par l'eau bouillante ; on filtre la liqueur, on sature l'excès d'alcali par l'acide nitrique, et l'on précipite ensuite par le chlorure de barium ou l'acétate de plomb. Le précipité est un vanadate de baryte ou de plomb mélangé avec des phosphates des mêmes bases, de la silice, de l'alumine et de la zircone. On décompose ce précipité encore humide par l'acide sulfurique concentré ; la liqueur se colore de suite en rouge foncé, et, après avoir fait digérer le mélange pendant une demi-heure, on ajoute de l'alcool et on fait digérer de nouveau ; il y a formation d'éther, et l'acide vanadique est réduit à l'état d'oxyde salifiable, dont la dissolution est bleue. On filtre, on évapore la solution bleue, et, lorsqu'elle commence à devenir sirupeuse, on la mêle dans un creuset de platine avec un peu d'acide fluorhydrique, pour en chasser la silice, qu'il est presque impossible d'éliminer d'une autre manière ; on continue l'évaporation à feu nu et on finit par chasser l'acide sulfurique à la chaleur rouge. Le résidu est de l'acide vanadique impur.

On le purifie en le fondant avec du nitrate de potasse, que l'on ajoute peu à peu et jusqu'au moment où une petite portion de la masse qu'on laisse refroidir n'est plus rouge. On dissout le vanadate de potasse formé ; la zircone et l'alumine restent insolubles (ce qui n'arriverait pas, si l'on avait employé du carbonate de potasse au lieu de nitre). On filtre et l'on conserve le résidu, qui renferme encore du vanadium.

On ajoute au liquide filtré, un morceau de sel ammoniac assez gros pour qu'il ne soit pas tolalement dissous. Au fur et à mesure que ce sel se dissout, on voit se former un précipité pulvérulent blanc, de vanadate d'ammoniaque, insoluble dans un liquide saturé de sel ammoniac. Le phosphate d'ammoniaque reste dissous. Si l'on avait employé des carbonates alcalins pour dissoudre l'acide vanadique, il se serait précipité du phosphate tribasique d'ammoniaque, insoluble dans un liquide alcalin. On lave le vanadate d'ammoniaque avec une solution concentrée de sel

ammoniac, puis avec de l'alcool à 36°. On le fait ensuite cristalliser dans de l'eau bouillante, mêlée à un peu d'ammoniaque.

La calcination de ce sel donne l'acide vanadique.

L'argile de Beaux (1022) contient aussi du vanadium que l'on peut en extraire de la manière suivante : On traite le minérai par l'acide chlorhydrique faible pour dissoudre le calcaire qui y est contenu ; on calcine ensuite le résidu avec de la soude caustique au rouge sombre ; on reprend par l'eau, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur filtrée, qui prend une couleur rouge foncée par suite de la formation d'un sulfovanadate de sodium.

En saturant exactement la liqueur par de l'acide acétique, on en précipite du sulfure de vanadium qu'on grille au rouge, après l'avoir bien lavé et séché.

L'une de ces deux méthodes, légèrement modifiée suivant les circonstances, servirait dans tous les cas pour l'extraction du vanadium des matières qui le contiennent.

CHAPITRE XIX

NIOBIUM ET TANTALE

1369. **Historique.** — Le niobium et le tantale se rencontrent presque toujours associés dans les minéraux complexes qui les contiennent, et ils se ressemblent tellement qu'on les a souvent confondus et qu'il n'existe encore aujourd'hui aucune méthode rigoureuse de séparation de ces deux matières.

En 1801, Hatchett découvrit dans un minéral de Colombie (colombite), qui a la forme cristalline du Wolfram (tungstate de fer et de manganèse) un acide particulier d'un métal auquel il donna le nom de colombium. L'année suivante, Ekeberg retira de deux minéraux inconnus jusqu'alors, l'un de Finlande, qu'il appela tantalite, l'autre d'Ytterby en Suède, auquel il donna le nom d'yttrotantalite, un acide qui lui parut nouveau, l'acide tantalique. Le métal de cet acide reçut le nom de tantale, à cause de la propriété que possède son oxyde de ne pouvoir se dissoudre dans les acides, « par allusion à la fable de Tantale qui, plongé dans l'eau jusqu'au menton, ne pouvait se désaltérer[1]. »

En 1809, Wollaston reprit l'étude de la colombite et démontra que les acides tantalique et colombique n'étaient pas distincts. Le nom de colombium disparut ensuite après les études de Berzélius sur les tantalites de Suède et l'acide qu'on en extrait, et le nom de Tantale resta seul dans la science pour désigner le métal de cet acide.

Les tantalites des différentes localités présentent des différences considérables de densité, et il en est de même des acides tantaliques que l'on en extrait. Ainsi la colombite (tantalite) du Groënland a pour densité 5,37, la tantalite de Kimito pèse 7,35. Ce fait observé déjà par Wollaston, et l'isomorphisme des tantalites cristallisées de l'Amérique du Nord et de Bodenmais (Bavière) avec les tungstates de fer et de

[1] Berzélius, *Traité de Chimie*, 1846, t. II, p. 348.

manganèse, signalés par G. Rose, engagèrent H. Rose à reprendre l'étude de ces minerais ; les résultats de ses recherches ont été publiés dans une longue suite de mémoires publiés de 1842 à 1862 ; il admit d'abord l'existence de trois acides distincts : l'acide tantalique, des tantalites de Suède et de Finlande, et les acides niobique et pélopique mélangés en diverses proportions dans la colombite de Bodenmais correspondant, l'acide niobique, à un chlorure blanc, l'acide pélopique, à un chlorure jaune.

Plus tard, Rose remarqua que les acides provenant de la décomposition des chlorures blanc et jaune par l'eau, transformés de nouveau en chlorures par l'action simultanée du chlore et du charbon, donnent le plus souvent un mélange des deux chlorures blanc et jaune, et fut conduit à admettre dans les deux acides l'existence d'un même métal auquel il conserva le nom de niobium, capable de fournir deux acides distincts, l'acide niobique NbO^2 et l'acide hyponiobique Nb^2O^5, de propriétés très-voisines. Toutefois, il était impossible de passer par oxydation ou par chloruration de l'acide Nb^2O^5 et du chlorure jaune Nb^2Cl^5, à l'acide et au chlorure niobiques. Quant à la formule de l'acide niobique NbO^2, elle semble avoir été indiquée à H. Rose par l'association constante de l'acide stannique et de l'acide titanique aux minerais niobifères.

L'étude des fluorures doubles de tantale faite en 1864 par M. Marignac, a jeté un grand jour sur ce sujet difficile et jusqu'alors obscur. Cet habile chimiste en traitant par l'acide fluorhydrique les acides métalliques des tantalites, et additionnant la liqueur de fluorhydrate de fluorure de potassium, put séparer par des cristallisations successives un fluotantalate de potasse pur, peu soluble dans l'eau froide du fluoxyniobate beaucoup plus soluble (1376). C'est encore aujourd'hui le procédé le plus exact de séparation des deux métaux.

Les acides tantalique et niobique sont donc bien distincts et M. Marignac leur attribue la formule MO^5, généralement admise aujourd'hui. Il existe en effet des fluoxyniobates, qui sont isomorphes des fluostannates correspondants [1], et des fluoniobates que l'on obtient en traitant les composés précédents par un excès d'acide fluorhydrique. Le rapport des quantités de fluor existant dans ces deux espèces de composés, pour une même quantité de niobium et d'un même métal est celui de 5 à 7, ce qui s'explique naturellement quand on leur attribue les formules $2RFl,NbO^2Fl^5$ et $2RFl,NbFl^5$. Les fluotantalates isomorphes des fluoniobates

[1] Voir la note du paragraphe 1398.

prennent alors pour formule $2RFl,TaFl^5$. Le travail de M. Marignac a reçu, de plus, une précieuse confirmation des recherches de MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost sur les chlorures de niobium.

Le chlorure jaune de niobium a pour densité de vapeurs ($D = 9,6$) qui s'accorde bien avec la formule $NbCl^5$ (Deville). Le chlorure blanc est un oxychlorure NbO^2Cl^5. On l'obtient facilement en faisant passer le chlorure jaune sur de l'acide niobique chauffé au rouge. Cette réaction ne laisse aucun doute sur sa véritable constitution (Deville et Troost).

L'erreur de Rose tenait à ce qu'il ne s'était pas aperçu de l'association presque constante des deux acides, signalée d'ailleurs par Hermann et Blomstrand. Le chlorure jaune de niobium de Rose était un mélange des deux chlorures de tantale et de niobium de volatilité presque égale. Le chlorure blanc (oxychlorure) qui n'a pas de correspondant dans la série du tantale, bien moins volatil que les précédents, donne un acide niobique absolument pur, bien moins dense que l'acide tantalique, si l'on a convenablement séparé par distillation $TaCl^5$ de l'oxychlorure NbO^2Cl^5.

1570. **Minéraux du niobium et du tantale.** — Ce sont des matières rares dont nous indiquons ici sommairement la composition pour montrer la difficulté attachée à leur étude.

1° **Niobites** ou **colombites**. — Niobates et tantalates de fer et de manganèse $\begin{matrix} FeO \\ MnO \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} NbO^5 \\ TaO^5 \end{matrix} \right.$ dont la densité varie de 5,35 à 6,15 et qui renferment moins de 35 pour 100 d'acide tantalique. Contiennent constamment de l'acide titanique, de l'acide stannique, de l'acide tungstique et quelquefois de la zircone. On les rencontre au Groëndland, à Haddam (Connecticut) à Bodenmais (Bavière). Inversement le wolfram (tungstate de fer et de manganèse) et les minerais d'étain contiennent généralement de l'acide niobique.

2° **Tantalites**. — On réserve ce nom aux niobites, plus riches en acide tantalique, et plus denses. Leur forme et leur composition générale est la même, leur densité croît régulièrement avec la proportion d'acide tantalique qu'ils renferment. On les trouve principalement en Suède et en Finlande.

3° **Pyrochlore**. — C'est un niobate de chaux cubique, contenant du fluor, et en outre de l'acide titanique, de la thorine, de la zircone, les oxydes de la cérite et de l'yttria. Cette espèce qui existe en Sibérie et en Norvége a été analysée pour la première fois par Wöhler. Elle ne contient pas d'acide tantalique d'après Rammelsberg.

4° **Yttrotantalite** et **Fergusonite** — Niobotantalates d'yttria très-complexes.

5° **Fuxenite.** — Niobotitanate d'yttria.

6° **Wöhlerite.** — Silico-zircono-niobate de chaux.

7° **Œschynite.** — Niobotitanate de cerium.

L'analyse de ces minerais est toujours difficile, on n'a même aucun moyen de séparer les acides niobique et tantalique de l'acide titanique. Nous nous bornerons à indiquer ici comment on peut retirer le mélange des deux acides niobique et tantalique, des niobites plus ou moins riches en acide tantalique.

1371. **Préparation des acides de la niobite** ou **de la tantalite.** — On réduit le minéral en poudre extrêmement fine que l'on chauffe avec 8 ou 10 fois son poids de bisulfate de potasse, dans un creuset de platine, jusqu'à ce que la masse portée au rouge soit bien fluide, bien limpide et que l'on n'aperçoive plus de poudre au fond du creuset. On pulvérise la masse refroidie et on la fait bouillir avec de l'eau qui dissout le manganèse et le fer à l'état de sulfates et laisse un résidu insoluble d'acides niobique et tantalique combinés à de l'acide sulfurique (1372). Toutefois ces acides ne sont pas purs, ils retiennent toujours un peu de sesquioxyde de fer, de bioxyde d'étain et souvent d'acide tungstique. Pour enlever ces derniers corps, on fait digérer les acides humides avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, pendant un certain temps; il est même bon de chauffer le tout dans un vase fermé vers 50 ou 60°. Le fer passe à l'état de sulfure insoluble qui reste avec les acides tantalique et niobique; l'étain et le tungstène forment avec le sulfhydrate d'ammoniaque des sulfo-sels solubles. On filtre, on lave avec de l'eau légèrement chargée de sulfhydrate d'ammoniaque pour que le fer ne puisse s'oxyder, et on fait bouillir le mélange d'acides noircis par le sulfure de fer avec de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce qu'il ait repris sa couleur blanche, on lave ensuite à l'eau bouillante tant que l'eau de lavage conserve une réaction acide. On traite ensuite le mélange de ces deux acides par l'acide fluorhydrique et le fluorure de potassium acide KFl + HFl, pour transformer l'acide tantalique en fluotantalate peu soluble à froid, et l'acide niobique en fluoxyniobate beaucoup plus soluble. On décompose enfin les deux fluorures, purifiés par des cristallisations successives, par l'acide sulfurique concentré.

On peut encore séparer les acides tantalique et niobique, même calcinés, des oxydes de fer, d'étain et de tungstène, en les fondant avec un mélange de carbonate de potasse et de soufre. On reprend ensuite par

l'eau qui dissout le polysulfure de potassium formé avec le sulfostannate et le sulfotungstate ; il reste un résidu insoluble d'acides de la colombite avec du sulfure de fer, qu'on élimine comme il a été dit plus haut, au moyen de l'acide chlorhydrique.

Niobium, Nb = 94.

1372. **Niobium métallique.** — N'est pas connu. M. Marignac en réduisant le fluoniobate de potassium par le sodium et reprenant par l'eau a obtenu une poudre noire qui est un hydrure de niobium NbH.

La réduction du même sel par l'aluminium lui a donné un alliage cristallin $NbAl^5$ que l'on sépare de l'excès de métal par les acides.

1373. **Oxydes de niobium.** — Ce sont 1° le sous-oxyde Nb^2O^2 que Rose considérait comme le métal niobium. Il l'obtenait sous forme de poudre brune en faisant réagir le sodium sur le fluoxyniobate qu'il avait pris pour un fluorure ; 2° l'oxyde Nb^2O^4 qui est le dernier terme de la réduction de l'acide niobique par l'hydrogène à une haute température, d'après Delafontaine ; 3° l'oxyde intermédiaire, que l'on produit lorsqu'on traite par le zinc une solution d'acide niobique. La liqueur d'abord incolore, devient bleue, puis brune et donne alors par l'ammoniaque un précipité brun que M. Marignac considère comme un oxyde Nb^7O^3.

Cette coloration bleue ne se produit pas quand l'acide niobique est mélangé d'une trop grande quantité d'acide tantalique. C'est ce qui arrive pour les acides extraits de certains minéraux niobifères, et c'est ce qui avait conduit M. de Kobell a admettre l'existence d'un nouveau métal, le dianium, dont la véritable nature a été établie par M. Damour.

1374. **Acide Niobique.** — On traite par l'eau, le chlorure ou l'oxychlorure de niobium, et on y ajoute du carbonate d'ammoniaque pour précipiter l'acide dissous dans l'acide chlorhydrique formé. On peut encore saturer par un acide la solution d'un niobate alcalin, ou bien encore décomposer par l'acide sulfurique les composés fluorés.

L'acide niobique hydraté est une poudre blanche, d'un blanc laiteux, qui rougit le tournesol humide. Il se dissout facilement dans les alcalis et dans l'acide chlorhydrique, mais il est précipité de ces dissolutions par l'acide sulfurique et l'on obtient ainsi un acide mixte insoluble dans tous les acides. C'est une des propriétés caractéristiques des acides extraits des niobites et des colombites.

Lorsqu'on chauffe l'acide niobique hydraté, il perd son eau, devient incandescent et insoluble dans tous les acides. Le précipité obtenu

par l'acide sulfurique, perd la portion de cet acide qu'il retient à froid et se transforme en acide niobique anhydre, sans phénomène d'incandescence.

L'acide niobique calciné est une poudre blanche à froid, jaune à chaud, dont la densité varie de 4,35 à 4,55 et qui est insoluble dans tous les acides. On le transforme en niobate alcalin soluble en le fondant avec un carbonate alcalin, on peut aussi le dissoudre comme on l'a dit plus haut (1370) dans le bisulfate de potasse fondu. La matière refroidie traitée par l'eau laisse un résidu d'acide niobique combiné à de l'acide sulfurique. L'acide niobique cristallise lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant d'acide chlorhydrique. Il présente, au chalumeau, les caractères de l'acide titanique.

1375. **Niobates.** — Ces sels sont encore peu connus; M. Marignac a décrit un sel

$$3(Nb^2O^5),4KO + 4HO,$$

que l'on obtient en fondant l'acide niobique avec du carbonate de potasse et faisant cristalliser. Il n'a pu obtenir de sels de soude bien cristallisés.

1376. **Chlorure et oxychlorure.** — Lorsqu'on fait passer du chlore sur un mélange d'acide niobique et de charbon, on obtient simultanément le chlorure jaune Nb^2Cl^5 et l'oxychlorure blanc $Nb^2O^2Cl^5$, que l'on peut séparer l'un de l'autre par distillation.

Le chlorure fond à 194°; bout à 240°,5; sa densité de vapeur est 9,6 (Deville). L'oxychlorure constitue des aiguilles soyeuses, qui se volatilisent sans fondre vers 400° (Deville). Nous avons dit que MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost avaient obtenu ce composé en faisant passer du chlorure de niobium sur de l'acide niobique.

1377. **Fluorures.** — Le fluorure de niobium n'a pas été étudié, mais on connaît depuis les recherches de M. Marignac de nombreuses combinaisons de ce corps avec les fluorures alcalins et métalliques.

Ainsi une dissolution d'acide niobique hydraté dans l'acide fluorhydrique mélangée avec du fluorure de potassium peut donner 5 fluoxyniobates de potasse cristallisés. Le plus stable est le fluoxyniobate lamellaire $2KFl + Nb^2O^2Fl^5 + 2HO$. Les quatre autres se transforment en ce sel par une nouvelle cristallisation. Il se dissout dans 13 fois son poids d'eau à 15°, et dans beaucoup moins d'eau bouillante. A cette température de 15°, le fluotantalate de potasse exige de 151 à 157 parties d'eau acidulée par l'acide fluorhydrique.

M. Marignac a décrit plusieurs fluxyniobates d'ammonium et deux

sels de zinc et de cuivre solubles et bien cristallisés

$$2ZnFl + Nb^2O^2Fl^5 + 12HO \quad \text{et} \quad 2CuFl + Nb^2O^2Fl^5 + 8HO.$$

Tous sont décomposés par l'acide sulfurique qui en précipite l'acide niobique. Un excès d'acide fluorhydrique les transforme en fluoniobates $2RFl,NbFl^5$.

1378. **Sulfures.** — On ne connaît pas de sulfure de niobium; le composé obtenu par H. Rose, en faisant passer au rouge dans un tube de porcelaine un courant d'acide sulfhydrique et de vapeur d'oxychlorure, serait, d'après M. Delafontaine, un oxysulfure correspondant NbO^2S^3.

1379. **Azotures.** — Lorsqu'on chauffe au rouge vif de l'acide niobique dans un courant d'ammoniaque ou de cyanogène, on obtient des produits azotés (azotures, azotocarbures) qui n'ont pas une composition bien constante. M. Deville, en essayant de préparer le niobium, en chauffant à blanc de l'acide niobique avec un mélange de carbonate de soude et de carbone, dans un creuset de charbon de cornue, a obtenu un azotocarbure cristallisé qui se rapproche de l'azotocarbure de titane. Le niobium se rapproche donc du titane et du vanadium par cette faculté d'absorber l'azote.

Tantale, Ta = 182.

1380. **Tantale.** — Berzélius a essayé de l'isoler en réduisant le fluotantalate de potasse $2KFl,TaFl^5$ par le potassium, et reprenant par l'eau pour dissoudre le fluorure de potassium. La poudre noire ainsi obtenue est probablement un hydrure. M. Marignac, en réduisant le fluotantalate par l'aluminium, a obtenu un alliage $TaAl^5$ correspondant à celui que donne le niobium dans les mêmes circonstances.

1381. **Acide tantalique.** — L'acide tantalique n'est pas réductible par l'hydrogène. Berzélius, en le chauffant fortement au contact du charbon, avait cru le ramener à l'état d'oxyde, mais il est possible que la matière brune qu'il avait obtenue ainsi fut un azotocarbure. On ne connaît donc bien que l'acide tantalique.

Il ressemble en tout point à l'acide niobique avec ces différences qu'il reste blanc même à chaud et que sa densité est beaucoup plus forte (7, 6 à 8 suivant son mode de préparation).

Il ne présente aucune réaction bien tranchée au chalumeau.

1382. **Tantalates.** — Les tantalates alcalins sont seuls solubles. On connaît deux tantalates cristallisés de potasse et de soude

$$3TaO^5,4KO + 16HO \quad \text{et} \quad 3TaO^5,4NaO + 24HO$$

qui se transforment en tantalates neutres par la calcination

$$KO,TaO^5 \quad \text{et} \quad NaO,TaO^5$$

Les autres tantalates sont peu connus.

1383. **Chlorure de tantale** $TaCl^5$. — On le prépare en faisant passer du chlore sur un mélange d'acide tantalique et de charbon.

C'est un corps solide, jaune pâle, qui fond à 211°,3, bout à 241°,6 et cristallise par sublimation. Sa densité de vapeur, prise a 360°, est de 12,8, elle correspond à la formule $TaCl^5$. La densité théorique serait en effet 12,5 (Deville.) Il ne donne pas d'oxychlorure quand on le fait passer sur de l'acide tantalique, ce qui distingue nettement le niobium du tantale.

1384. **Fluotantalates**. — Découverts par Berzélius, étudiés surtout par M. Marignac. On les obtient en dissolvant dans l'acide fluorhydrique l'acide tantalique précipité, et ajoutant à la dissolution divers fluorures métalliques. Ils sont décomposables par l'acide sulfurique concentré; si l'on chasse l'excès de ce dernier vers 400°, et que l'on reprenne le résidu par l'eau bouillante, on obtient de l'acide tantalique insoluble et un sulfate métallique.

Le fluotantalate de potasse $2KFl,TaFl^5$ cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, et qu'on ne maintient en dissolution que par un petit excès d'acide fluorhydrique. L'eau pure décompose, un peu ce sel, et précipite une combinaison d'acide tantalique et de fluotantalate. Une trop grande quantité d'acide libre augmente rapidement sa solubilité.

Le fluotantalate de sodium $2NaFl,TaFl^5 + 2HO$ est beaucoup plus soluble que le sel de potassium. M. Marignac a décrit également des fluotantalates d'ammonium, de calcium, de magnésium, de zinc et de cuivre, solubles et cristallisables de même type.

On ne connaît pas de fluoxytantalates.

1385. **Sulfure de Tantale** Ta^2S^4. — Il a été obtenu par Berzélius, Hermann et Rose, en faisant passer du sulfure de carbone sur de l'acide chauffé au rouge. Il ne se combine pas avec les sulfures alcalins.

1386. **Azotures de tantale**. — Le gaz ammoniac ne réagit sur l'acide à aucune température ; il donne une masse noire d'azoture avec le chlorure. Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide tantalique et de charbon dans l'azote, il se forme également des composés azotés peu connus.

Remarque. — Les acides tantalique et niobique calcinés, se distinguent

des oxydes précédemment étudiés, par leur insolubilité dans l'acide chlorhydrique concentré ou dans l'acide sulfurique bouillant. Lorsqu'on fait fondre ces acides avec du bisulfate de potasse, ils s'y dissolvent au rouge, mais en reprenant par l'eau froide la masse solidifiée, l'acide combiné à de l'acide sulfurique reste sous forme de poudre blanche insoluble. L'acide titanique dans ces conditions se dissoudrait intégralement dans l'eau froide. Ce caractère qui est bien tranché pour les acides isolés, ne permet cependant pas de séparer leur mélange, parce que l'acide tantalique ou niobique insoluble retient une grande partie de l'acide titanique. Le procédé le plus certain pour s'assurer de la présence de l'acide titanique dans de l'acide tantalique ou niobique, consiste à mélanger intimement l'acide à essayer avec du charbon, et à traiter le mélange chauffé au rouge par le chlore bien desséché. Si l'acide tantalique ou niobique est pur, il se produit un chlorure solide peu volatil; s'il contient de l'acide titanique, il se forme en même temps du chlorure liquide de titane, très-volatil et qui fume fortement à l'air.

Nous avons dit plus haut, comment l'acide stannique se séparait nettementdes acides tantalique et niobique, auquel il reste mélangé quand on attaque leur mélange par les bisulfates (1370).

Errata des pages 156 et 157. — Au lieu de Nb^2 lisez Nb.

CHAPITRE XX

MOLYBDÈNE ET TUNGSTÈNE.

MOLYBDÈNE, Mo=48.

On trouve dans la nature un sulfure de molybdène MoS^2 qui ressemble tellement au graphite qu'on l'a confondu avec cette substance, jusqu'en 1778, où Schéele, par le grillage, en retira un acide volatil comme l'acide arsénieux. Cet acide, réduit par l'hydrogène, donne le métal.

1587. **Préparation du molybdène.** — Pour obtenir le métal pur, on commence d'abord par réduire l'acide dans un courant d'hydrogène purifié, à la plus basse température possible afin de ne pas volatiliser d'acide molybdique. Cette opération s'effectue dans un tube de verre, et donne comme résultat de l'oxyde rouge de molybdène MoO^2; cet oxyde, réduit à son tour dans un tube de porcelaine à une très-haute température, donne le métal sous forme de petits grains métalliques gris. On n'a réussi à fondre nettement le molybdène que dans un creuset de charbon, entouré d'un creuset de chaux vive bien fermé, que l'on chauffait dans la flamme du chalumeau oxyhydrique à une température bien supérieure à celle de la fusion du platine. Mais le métal ainsi obtenu contenait 3 ou 4 p. 0/0 de carbone qui avaient dû augmenter sa fusibilité (H^i. Debray). Le molybdène est donc extrêmement réfractaire.

La densité du molybdène est égale à 8,6, sa chaleur spécifique 0,072. Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais, si on le chauffe, on le transforme en oxyde brun, puis en acide molybdique. Il n'est dissous ni par l'acide sulfurique étendu, ni par les acides chlorhydrique et fluorhydrique, mais les acides qui peuvent lui céder de l'oxygène l'attaquent facilement, surtout à chaud. L'acide azotique le transforme nettement en acide molybdique blanc très-peu soluble.

Les alcalis même fondus l'attaquent difficilement; il n'en est pas de même de l'azotate de potasse qui l'oxyde violemment en produisant du molybdate de potasse. Il décompose faiblement l'eau à une température élevée.

Lorsqu'on chauffe le molybdène dans un courant de chlore, on le transforme en chlorure Mo^2Cl^5.

OXYDES DE MOLYBDÈNE.

Il existe cinq oxydes de molybdène, MoO, Mo^2O^3, MoO^2, Mo^2O^5 et MO^3. On obtient le premier en décomposant le protobromure de molybdène par la potasse, il offre peu d'intérêt. Le second prend naissance quand on traite par le zinc la solution d'un molybdate alcalin dans l'acide chlorhydrique; la liqueur devient d'abord bleue, puis d'un rouge brun, puis noire, on a alors une dissolution de zinc et de sesquioxyde de molybdène, d'où l'on précipite ce dernier sous forme de masse floconneuse noire, par la potasse caustique[1].

1388. **Bioxyde.** — Le bioxyde de molybdène s'obtient en écailles cristallines, d'un brillant métallique, de la couleur du cuivre, avec un poids spécifique égal à 5,66, lorsqu'on calcine du molybdate d'ammoniaque bien tassé dans un creuset de porcelaine fermé. C'est l'hydrogène de l'ammoniaque qui opère cette réduction; toutefois l'oxyde ainsi obtenu est toujours mélangé d'acide molybdique non réduit (surtout si l'opération n'est pas rapidement conduite); il faut le laver avec une solution alcaline pour le purifier.

On l'obtient facilement pur en réduisant l'acide molybdique (ou le molybdate d'ammoniaque) dans le mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, résultant de la composition de l'acide oxalique par la chaleur. (H^i. Debray.)

Ce composé chauffé dans le chlore donne un oxychlorure volatil MoO^2Cl.

Lorsqu'on fait digérer de l'acide molybdique et du cuivre avec de l'acide chlorhydrique, on obtient du sous-chlorure de cuivre insoluble et une liqueur rouge contenant du bioxyde; l'ammoniaque le précipite

[1] Cet oxyde ainsi préparé retient toujours un peu de zinc; il vaut mieux réduire la solution chlorhydrique par un amalgame de sodium peu riche en métal alcalin, et précipiter par l'ammoniaque. L'action de l'ammoniaque sur le chlorure de molybdène Mo^2Cl^5 donne aussi le sesquioxyde insoluble, il se forme en outre du molybdate d'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque solubles.

de cette solution à l'état d'hydrate; par son aspect et sa couleur, il pourrait être confondu avec l'hydrate de sesquioxyde de fer.

1389. **Molybdate d'acide molybdique** Mo^2O^5. — C'est la belle couleur bleue qui se forme quand on verse un sel stanneux dans une solution acide d'acide molybdique; seulement l'oxyde est mélangé d'acide stannique blanc. On n'a pas réussi jusqu'ici à fixer cette belle couleur bleue.

Acide molybdique MoO^3.

1390. Préparation et propriétés. — On le prépare en grillant du sulfure de molybdène naturel (ou artificiel) à une température voisine du rouge. Il faut éviter, en effet, de volatiliser l'acide formé par une trop forte chaleur. On dissout ensuite dans l'ammoniaque, qui laisse le sulfure non attaqué et les autres matières étrangères (quartz, molybdate de chaux, etc.); l'évaporation de la liqueur donne le molybdate d'ammoniaque en beaux cristaux. Une calcination de ce sel, à basse température et au contact de l'air, donne de l'acide molybdique très-dense et très-pur.

On peut aussi projeter peu à peu du sulfure de molybdène dans de l'acide nitrique du commerce, qui l'attaque très-vivement, on évapore à siccité et l'on reprend par l'ammoniaque pour obtenir le molybdate d'ammoniaque. On continue l'opération comme il a été dit.

L'acide molybdique anhydre est blanc; il devient jaune quand on le chauffe, il est fusible et volatil; il se dépose par refroidissement en lamelles cristallines semblables à celle de la napthaline. Sa densité est 3,5.

Il est à peine soluble dans l'eau, qui prend à son contact une réaction légèrement acide. Les acides minéraux, l'acide phosphorique excepté, ne le dissolvent point; mais les corps réducteurs ou les métaux le réduisent au contact des acides en donnant de l'oxyde bleu Mo^2O^5 (cuivre) ou même du sesquioxyde (zinc). On reconnaît facilement l'acide molybdique à ces caractères.

1391. **Acide molybdique soluble.** — On l'obtient à l'état soluble par la dialyse d'une solution chlorhydrique de molybdate d'ammoniaque (Graham) ou en décomposant le molybdate de baryte par une quantité équivalente d'acide sulfurique. Il est incristallisable.

MOLYBDATES.

Les molybdates sont extrêmement nombreux et de compositions diverses. Les plus fréquents sont les molybdates neutres RO,MoO^3 (molybdates naturels de plomb, de chaux, etc.), et les molybdates de la forme $7MoO^3,3RO + Aq$. C'est à ce type qu'appartient le molybdate ordinaire d'ammoniaque $3(AzH^4O),7MoO^3 + 4HO$ qui est le sel le plus important de tous ceux que forme l'acide molybdique.

1392. **Molybdate d'ammoniaque.** — On l'obtient en prismes obliques volumineux, présentant souvent une teinte bleuâtre, plus solubles à chaud qu'à froid. Il se dissout sans résidu dans une grande quantité d'acide chlorhydrique ou azotique, sa solution azotique est souvent employée comme réactif de l'acide phosphorique. Lorsqu'on y ajoute, en effet, une petite quantité d'acide phosphorique ou d'un phosphate quelconque dissous dans l'acide azotique, il se forme, surtout à l'ébullition, un précipité jaune, très-dense, absolument insoluble dans l'acide azotique. Cette réaction ne se produit qu'en présence d'un grand excès d'acide molybdique, elle appartient également à l'acide arsénique, elle permet non-seulement de reconnaître ces acides, mais aussi de les doser.

PHOSPHOMOLYBDATES.

1393. Le précipité jaune, qui se produit avec l'acide phosphorique dans la réaction précédente, est un phosphomolybdate d'ammoniaque ($3AzH^4O,20MoO^3,PhO^5$). On en retire l'acide phosphomolybdique, en le faisant bouillir avec de l'eau régale qui détruit l'ammoniaque ; la liqueur acide évaporée donne des cristaux obliques d'un beau jaune, contenant 13,3 pour 100 d'eau. En faisant recristalliser cet hydrate dans l'eau pure, on obtient de beaux octaèdres réguliers, jaunes, d'un autre hydrate qui contient 23,4 pour 100 d'eau.

Les réactions de l'acide phosphomolybdique ($20MoO^3,PhO^5,3HO + Aq$) diffèrent essentiellement de celles des acides qui le constituent ; ainsi, l'acide phosphomolybdique précipite de leurs solutions acides : la potasse, l'ammoniaque, les oxydes de rubidium, de cœsium et de thallium, ainsi que toutes les bases organiques azotées; les phosphates et les molybdâtes correspondants sont solubles dans l'eau ou dans les acides. Par contre, l'acide phosphomolybdique ne donne aucun préci-

pité dans la solution de bismuth acide dans laquelle l'acide phosphorique donne un précipité insoluble. Tous les phosphomolybdates à vingt équivalents d'acide molybdique sont jaunes.

Les phosphomolybdates alcalins et celui de thallium, rentrent tous dans la formule $3RO,PhO^5,20MoO^3$.

1394. **Transformation des phosphomolybdates par les alcalis.** — L'acide phosphomolybdique et ses sels ne sont stables qu'en présence des acides, les alcalis les transforment en molybdates et phosphomolybdates blancs d'une autre composition, comme l'indique l'équation $PhO^5,20MoO^5 + Aq = (PhO^5,5MoO^3,3HO) + 15MoO^3 + Aq$. L'évaporation des liqueurs alcalines donne, en effet, un mélange de molybdate et d'un phosphomolybdate blanc $3RO,PhO^5,5MoO^3$. Les acides dédoublent ces sels en phosphates et phosphomolybdates jaunes. On n'a pas isolé jusqu'ici l'acide phosphomolybdique des sels blancs. (H. Debray.)

1395. **Application au dosage de l'acide phosphorique.** — La précipitation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque en excès, dans des liqueurs acides, s'effectue en présence de toutes les bases et tous les acides minéraux ; comme le précipité ne contient que 3,6 pour 100 d'acide phosphorique, la réaction est d'une grande sensibilité. Au lieu de peser directement le précipité (qu'on pourrait laver avec de l'acide azotique étendu), on peut le dissoudre dans un excès d'ammoniaque et précipiter l'acide phosphorique par la solution ammoniacale d'azotate de magnésie, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

ARSENIO MOLYBDATES.

1396. Il existe un acide arsenio-molybdique ($AsO^5,20MoO^3+Aq$), jaune rouge, beaucoup moins stable que l'acide phosmolybdique correspondant, et qu'on obtient par le même procédé ; il donne, avec les alcalis, des sels jaunes dont la formule est $3RO,AsO^5,20MoO^3$, qu'on pourrait confondre avec les phosphomolybdates analogues.

L'acide arsenio-molybdique jaune se dédouble, surtout quand on l'évapore à chaud, en acide molybdique, et en un acide arsenio-molybdique blanc, très-stable $AsO^5,6MoO^3 + Aq$, qui donne des sels bien définis avec la plupart des bases (H^i. Debray).

CHLORURES DE MOLYBDÈNE.

1397. Le molybdène en poudre chauffé doucement dans un tube de verre, dans un courant de chlore, se transforme avec inflammation en un gaz rouge foncé, d'une couleur très-intense qui se condense en cristaux brillants noirs, à reflets verdâtres sur les parties froides du tube. C'est le chlorure Mo^2Cl^5, il fond à 194° et bout à 268°. Il dégage beaucoup de chaleur au contact de l'eau et donne une liqueur bleue ou verdâtre ; il s'altère facilement à l'air.

Sa densité de vapeur, prise à 360°, varie entre 9,53 et 9,40. La densité théorique est 9,47 (H. Debray).

Il existe d'autres chlorures correspondant aux oxydes inférieurs du molybdène, mais on ne connaît pas de chlorure molybdique $MoCl^5$. Il existe deux oxychlorures de molybdène, correspondant à l'acide; l'un MoO^2Cl, s'obtient en paillettes cristallines jaunâtres par l'action directe du chlore sur le bioxyde de molybdène; l'autre (MoO^2Cl,HO) (chlorhydrine molybdique) est un composé blanc très-volatil, qui se condense en longues aiguilles très-solubles dans l'eau, quand on fait passer (à 150° ou 200°) un courant d'acide chlorhydrique sec sur de l'acide molybdique cristallisé. (H^i. Debray.)

On connaît les bromures $MoBr^2$, MoBr, ainsi qu'un oxybromure MoO^2Br; les iodures sont à peine connus.

FLUOXYMOLYBDATES.

1398. On n'a pas isolé jusqu'ici de fluorure de molybdène, mais on connaît des composés fluorés correspondants aux molybdates, dans lesquels une partie de l'oxygène est remplacée par du fluor. Berzélius a décrit un seul fluoxymolybdate, celui de potassium; aujourd'hui on en connaît un grand nombre, qui ont tous été étudiés par M. Delafontaine.

Ces sels sont en général solubles; ils sont isomorphes des fluoxytungstates; la formule générale des sels neutres est $RFl + MoO^2Fl$, les sels acides ont pour formule $RFl + 2MoO^2Fl$ [1].

[1] Un certain nombre de fluoxymolybdates ont la même forme cristalline que les fluozirconates, fluosilicates, fluostannates, fluotitanates et les fluoxyniobates des mêmes

SULFURES DE MOLYBDÈNE.

1399. **Bisulfure** MoS^2 (molybdénite.) — Il se rencontre toujours, en petite quantité, dans les terrains anciens. Il ressemble beaucoup au graphite ; comme lui, il est gras au toucher et peut servir à écrire sur le papier, mais il s'en distingue en ce qu'il laisse une trace verte sur la porcelaine. Son poids spécifique (4,138 à 4,569) est bien supérieur à celui de la plombagine. Infusible et indécomposable par la chaleur, il s'oxyde à l'air et se transforme en acide molybdique ; l'acide azotique l'oxyde facilement ; l'acide chlorhydrique est sans action sur lui.

1400. **Trisulfure** MoS^3. — Il correspond à l'acide molybdique ; on l'obtient en faisant bouillir longtemps une solution de molybdate avec un excès de sulfure alcalin, et précipitant ensuite le sulfosel formé par l'acide chlorhydrique. Ce sulfacide, analogue au protosulfure d'étain par sa couleur, donne, avec le sulfure de potassium et d'ammonium, des sulfosels KS,MoS^3 et AzH^4S,MoS^3 d'une grande beauté. Ce sont des cristaux d'un rouge foncé par transparence, aussi volumineux que ceux du salpêtre, de même forme, qui offrent par réflexion un éclat métallique du plus beau vert, tout à fait semblable à celui des élytres de certains coléoptères, tels que les cantharides. Ces sels ont été découverts par Berzélius.

On obtient facilement le sulfomolybdate d'ammonium, en faisant digérer à chaud du sulfhydrate de sulfure d'ammonium avec du molybdate de plomb naturel réduit en poudre fine. La liqueur rouge filtrée à chaud et maintenue dans un vase bien fermé, laisse déposer de beaux cristaux de sulfosel par refroidissement. (H. Debray.)

On peut aussi se servir de cette réaction pour retirer le molybdène du molybdate de plomb naturel ; on précipite la liqueur rouge par l'acide

métaux ; tels sont par exemple les sels de zinc suivants, que nous supposerons tous contenir 2 équivalents de zinc. On aura, en posant $2Ni' = Ni$.

$$2\,ZnFl + Sn^2Fl^4 \quad + 12HO$$
$$2\,ZnFl + Ni'^2O^2Fl^3 + 12HO$$
$$2\,ZnFl + Mo^2O^4Fl^2 + 12HO$$

On voit alors que dans ces composés, la forme cristalline n'est pas modifiée par la substitution de $Fl = 18$ à $O^2 = 16$. Ces quantités de matière peuvent en effet, d'après M. Marignac, se substituer isomorphiquement dans tous les fluosels. Il en résulte que si le fluostannate et le fluoxyniobate de zinc, contiennent pour une même quantité de ce métal des quantités de fluor qui sont entr'elles dans le rapport de 4 à 3, c'est qu'un équivalent de fluor est remplacé par 2 équivalents d'oxygène dans le fluoxyniobate, ce qui fixe la formule de l'acide niobique.

chlorhydrique, et l'on calcine ensuite fortement à l'abri de l'air le sulfure bien lavé, ce qui chasse le sulfure d'arsenic qui l'accompagne (le molybdate de plomb contient toujours des arseniates) et une partie du soufre; il reste du sulfure de molybdène MoS^2, identique au sulfure naturel et dans un grand état de pureté. Ce sulfure servira à préparer l'acide molybdique et tous les autres composés du molybdène.

TUNGSTÈNE, Tu = 92.

On rencontre le tungstène dans plusieurs minéraux dont les principaux sont le tungstate de chaux ou scheelin calcaire, et le tungstate de fer et de manganèse (wolfram). Scheele, en 1780, démontra, dans le premier, l'existence d'un acide particulier auquel il donna le nom d'acide tungstique, les frères d'Elhuyart le retirèrent ensuite du wolfram et le réduisirent à l'état métallique.

TUNGSTÈNE.

1401. **Préparation et propriétés.** — On réduit l'acide tungstique par l'hydrogène à une température élevée. Poudre métallique pesante (D = 18 environ) d'aspect métallique, encore plus infusible que le molybdène. On le fond dans l'arc voltaïque au contact du charbon, mais alors il se carbure fortement. Il s'oxyde seulement à une température élevée et se transforme en acide tungstique. L'acide sulfurique et surtout l'acide chlorhydrique agissent à peine sur lui, l'acide azotique le transforme facilement en acide tungstique.

Le soufre agit sur le tungstène à chaud, moins vivement que le chlore qui l'attaque vers 250 ou 300° avec dégagement de chaleur et de lumière.

Le brome et l'iode produisent un effet analogue.

OXYDES DE TUNGSTÈNE.

On connaît surtout trois composés oxygénés du tungstène, l'oxyde brun TuO^2, l'acide tungstique TuO^3 et un composé bleu intermédiaire que l'on connaît surtout en dissolution Tu^2O^5.

1402. **Oxyde brun de tungstène.** — On l'obtient comme l'oxyde rouge de molybdène en réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène à

la température du rouge naissant, ou bien encore en chauffant dans un creuset fermé un mélange de tungstate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme du chlorure de sodium qui protège l'oxyde rouge résultant de la décomposition du tungstate d'ammoniaque contre l'oxydation ultérieure (Wöhler). Mais ces procédés donnent un produit mélangé d'acide ou de métal ; pour obtenir un produit pur, il faut chauffer l'acide tungstique dans un mélange à parties égales d'acide carbonique et d'oxyde de carbone (H[i]. Debray). On obtient ainsi un produit cristallin, doué de l'éclat métallique et de la couleur du cuivre. Le chlore se combine à cet oxyde et donne un composé volatil TuO^2Cl.

Lorsqu'on réduit par une lame de zinc la dissolution d'un métatungstate dans l'acide chlorhydrique, la liqueur devient d'abord bleue (par suite de la production de l'oxyde intermédiaire), puis brune et laisse déposer l'oxyde TuO^2 sous forme de poudre brun jaunâtre, facile à oxyder et qui constitue par conséquent un réducteur énergique.

ACIDE TUNGSTIQUE.

1403. **Préparation et propriétés.** — — On fait digérer à chaud le wolfram réduit en poudre très-fine, avec un mélange de 4 parties d'acide chlorhydrique concentré et de 1 partie d'acide azotique, jusqu'à ce qu'il se soit transformé en acide tungstique jaune et pulvérulent, qu'on lave et que l'on dissout ensuite dans l'ammoniaque pour le séparer d'un peu de matière non attaquée et d'un petit dépôt blanc d'acides niobique et silicique.

On fait cristalliser le tungstate et on le calcine ensuite à l'air. On obtient ainsi une poudre d'un jaune pur, à moins qu'elle n'ait pris une teinte verdâtre au contact de certaines matières réductrices ; son poids spécifique est égal 6,12. L'acide tungstique est fusible à la température d'un feu de forge (fusion de la fonte de fer) ; il se prend en une masse cristalline par le refroidissement.

On l'obtient également cristallisé en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur du tungstate de soude ; l'acide cristallise dans le sel marin sous forme de prismes rectangulaires de couleur vert olive foncé (par suite d'une réduction partielle de la matière) (H[i]. Debray).

1404. **Hydrates de l'acide tungstique.** — On obtient l'hydrate blanc ($TuO^3,2HO$) en précipitant à froid des liqueurs étendues de tungstates alcalins par les acides. Le précipité ne se forme qu'au bout de quelques instants, il est un peu soluble dans l'eau bouillante (1/200).

Cet hydrate desséché à 100° perd la moitié de son eau et devient jaune. Le même hydrate jaune (TuO^3,HO) se produit quand on précipite les tungstates alcalins à chaud ou quand on attaque les tungstates naturels par les acides bouillants.

1405. **Acide métatungstique hydraté.** — L'acide tungstique hydraté blanc est très-soluble dans les tungstates alcalins, il les tranforme en métatungstates ($RO,4TuO^3+Aq$), qui ne sont pas précipitables par les acides. Ils contiennent en effet un acide soluble et cristallisable que M. Scheibler a isolé en traitant le métatungstate de baryte par l'acide sulfurique.

La solution de cet acide est incolore, fortement acide et capable de décomposer les azotates et les chlorures. Evaporée dans le vide sec, elle laisse déposer des petits octaèdres (prisme droit à base carrée) d'un acide hydraté $2HO,4TuO^3+7HO$. Ils perdent 7 équivalents d'eau à 100° et les 2 autres au rouge seulement. L'acide métatungstique en dissolution étendue peut être chauffé sans décomposition, mais sa dissolution concentrée se prend à chaud, en une masse d'hydrate blanc ou jaune d'acide tungstique hydraté.

Comme l'acide sulfhydrique n'a pas d'action sur l'acide métatungstique, on peut encore l'obtenir en décomposant son sel de plomb par l'acide sulfhydrique et déplaçant l'excès d'acide sulfhydrique par un courant d'acide carbonique.

1406. **Acide tungstique colloïdal.** — On le prépare en dialysant le liquide neutre que l'on obtient en saturant une dissolution étendue de tungstate de soude (5 pour 100) par de l'acide chlorhydrique également étendu. Le chlorure de sodium se diffuse avec une certaine quantité d'acide tungstique (20 pour 100) et il reste sur le dialyseur une solution d'acide pur, que l'on peut évaporer à sec. On a ainsi des écailles vitreuses que l'on peut chauffer à 200° sans lui faire perdre sa solubilité. Il se transforme en acide tungstique ordinaire à une température voisine du rouge en perdant un peu d'eau.

TUNGSTATES.

1407. Il existe un très-grand nombre de tungstates. Ceux que l'on trouve dans la nature appartiennent au type RO,TuO^3 (tungstates neutres). L'action des alcalis sur l'acide tungstique peut donner également des tungstates neutres, mais elle donne aussi fréquemment des tungstates

acides, présentant d'ordinaire entre l'acide et la base le rapport singulier de 7 à 3 ou celui très-voisin d'ailleurs de 12 à 5. (Paratungstates de M. Marignac). Ainsi, par exemple, l'évaporation de la dissolution de l'hydrate tungstique dans l'ammoniaque donne un paratungstate $5(AzH^4O),12TuO^3,11HO$ qui est dimorphe et qui se présente tantôt en cristaux aciculaires, tantôt en prismes aplatis. Ces sels ont été particulièrement étudiés par Laurent, M. Scheibler et M. Marignac.

1408. **Métatungstates.** — Les métatungstates rentrent dans le type $(RO,4TuO^3 + Aq)$; on les obtient en faisant bouillir une solution de tungstate alcalin avec un excès d'hydrate tungstique jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus troublée par l'addition d'acide chlorhydrique. On évapore la solution ainsi obtenue dans le vide sec.

Les métatungstates en dissolution s'altèrent lentement à froid, rapidement à chaud et instantanément en présence des alcalis. Il se précipite alors de l'acide tungstique et il se forme un des tungstates acides précédents. Les métatungstates de potasse, de soude, d'ammoniaque et de baryte, cristallisent en octaèdres à base carrée très-voisins de l'octaèdre régulier. Le sel de baryte s'obtient en mélangeant des solutions de chlorure de barium et de métatungstate alcalin. Il est peu soluble froid, beaucoup plus dans l'eau chaude. Il sert à préparer l'acide méta tungstique et les autres métatungstates.

TUNGSTATES NEUTRES.

1409. On obtient les tungstates neutres de potassium et de sodium en dissolvant à chaud de l'acide tungstique dans une solution de carbonate alcalin. Le sel de potasse se dépose au-dessous de 16° en gros cristaux hydratés $KO,TuO^3 + 2HO$ (prisme rhomboïdal oblique). Obtenu à chaud, il est anhydre (cristaux aciculaires déliquescents).

Le *tungstate de soude* $NaO,TuO^3 + 2HO$ est en lames rhomboïdales, nacrées, extrêmement minces.

Le *tungstate de chaux* est un produit naturel auquel Cronstedt, qui l'a découvert, avait donné le nom suédois de *tungstein* (pierre pesante), à cause de sa grande densité. On peut reproduire ce minéral en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de tungstate de chaux mélangé de chaux. On obtient ainsi des octaèdres réguliers, attaquables par les acides concentrés (H. Debray) : MM. Geuther et Forsberg ont obtenu les tungstates de baryte et de magnésie en calcinant un

mélange de tungstate alcalin et de chlorure de barium ou de magnésium ; ils ont également reproduit le wolfram naturel (tungstate neutre de fer et de manganèse) en fondant un tungstate alcalin avec le mélange des deux chlorures. M. Debray a obtenu le tungstate de fer pur en cristaux nets et brillants, en chauffant un mélange d'oxyde de fer et d'acide tungstique dans un courant d'acide chlorhydrique.

Nous terminerons cette courte indication sur les tungstates en faisant connaître les composés singuliers qui résultent de la réduction des tungstates alcalins, à excès d'acide par l'hydrogène; M. Wöhler a découvert ce genre de composés en réduisant par l'hydrogène la masse obtenue en faisant dissoudre dans du tungstate de soude fondu autant d'acide tungstique qu'il en peut prendre. Après la réduction, on dissout dans l'eau le tungstate non décomposé et il reste des cubes réguliers ou des écailles d'un beau jaune d'or, ayant l'éclat métallique, insolubles dans les dissolutions alcalines et dans les acides, l'acide fluorhydrique excepté. L'oxygène, le soufre, le chlore, les attaquent à chaud. On leur attribue la formule NaO,TuO^3+TuO^2,TuO^3.

Le sel de potasse correspondant a été obtenu par Laurent en aiguilles de couleur cuivreuse et d'apparence métallique; plus récemment, M. Scheibler a préparé le sel de lithine en petites tables quadrangulaires de couleur bleue, en ajoutant de l'étain à du tungstate de lithine en fusion.

COMBINAISONS DE L'ACIDE TUNGSTIQUE ET DE L'ACIDE SILICIQUE.

1410. Lorsqu'on fait bouillir de la silice gélatineuse avec une solution de tungstate acide de potasse ou de soude, il s'en dissout une partie ; la liqueur prend une réaction alcaline et renferme alors un sel $4RO,\underline{SiO^2,12TuO^3}$, dont l'acide peut être obtenu en cristaux volumineux. Dans les mêmes circonstances, le tungstate d'ammoniaque donne un autre sel $4AzH^4O,\underline{SiO^2,10TuO^3}$, dont l'acide est incristallisable. Les silicotungstates ont été découverts et étudiés par M. Marignac. Ceux qui contiennent 12 équivalents d'acide tungstique, sont en général très-bien cristallisés. L'acide silicodécitungstique se décompose facilement en silice et en un autre acide contenant 12 équivalents d'acide tungstique pour un seul de silice, qui est isomère du premier et dont les sels sont également isomères des silicotungstates ordinaires.

CHLORURES DE TUNGSTÈNE.

Il existe quatre chlorures de tungstène, un trichlorure $TuCl^3$, qui se dissocie facilement en chlore et en chlorure $TuCl^5$ volatil, et même en bichlorure $TuCl^2$ et en monochlorure Tu^2Cl qui ne sont pas volatils.

1411. **Trichlorure** $TuCl^3$. — On l'obtient en chauffant le métal dans un courant de chlore parfaitement desséché et privé d'air. Le métal prend feu dans le chlore à une température peu élevée, et il se forme un sublimé grenu formé de cristaux d'un violet foncé, qui finissent par se résoudre en un liquide rouge noir. On le purifie par plusieurs distillations dans le chlore. (H^i. Debray.) D'après M. Roscoë, le trichlorure parfaitement pur ne s'altère pas à l'air, mais pour peu qu'il contienne des traces d'oxychlorure, il attire l'humidité et émet des vapeurs d'acide chlorhydrique. Il retient aussi fréquemment du chlorure Tu^2Cl^5 qui lui communique les mêmes propriétés. Dans tous les cas, l'eau bouillante le transforme instantanément en acide tunstique qui a une teinte verte, s'il renferme du sous-chlorure (Roscoë).

Il se dissout dans le sulfure de carbone et y cristallise en tables hexagonales. Il fond à 275°. Il bout à 346°,7. Il se dissocie facilement par la chaleur, et quand on le distille dans un courant d'acide carbonique, on le transforme en sous-chlorure Tu^2Cl^5.

1412. **Sous-chlorure** Tu^2Cl^5. — On l'obtient aussi en chauffant le trichlorure, un peu au-dessus de son point de fusion, dans un courant d'hydrogène. Il se forme de longues aiguilles, noires, brillantes, dont la poussière a la couleur verte du manganate de potasse. On le purifie, par plusieurs distillations, dans l'hydrogène. Matière hygroscopique qui se dissout dans l'eau, en donnant une solution vert olive, mais la majeure partie passe à l'état d'oxyde bleu, qui se précipite.

Fond à 248° et bout à 275°. Sa densité de vapeur est, d'après M. Roscoë. 186 fois celle de l'hydrogène ($Tu^2Cl^5 = 4$ vol. de vapeur).

1413. **Bichlorure** $TuCl^2$. — Lorsqu'on distille le trichlorure dans l'acide carbonique ou l'hydrogène, il reste un résidu non volatil de bichlorure sous forme de poudre cristalline, légère, d'un gris brun, très-hygroscopique, et que l'eau décompose en oxyde brun et en acide chlorhydrique. La chaleur le dédouble en sous-chlorure Tu^2Cl^5 et en monochlorure TuCl. (Roscoë.)

1414. **Protochlorure** TuCl. — Poudre grise, amorphe, sans éclat, non

volatile, que l'eau décompose en donnant de l'oxyde brun TuO^2,Aq, avec dégagement d'acide chlorhydrique et d'hydrogène.

OXYCHLORURES.

Il existe deux oxychlorures de tungstène, correspondant à l'acide tungstique; l'un, qui est rouge, a pour formule $TuOCl^2$; l'autre, qui est blanc, légèrement rougeâtre, a pour symbole TuO^2Cl. On obtient d'ordinaire leur mélange en même temps que de l'acide tungstique, en faisant passer un courant de chlore sur l'oxyde TuO^2 anhydre. On les sépare ensuite par distillation, le rouge étant beaucoup plus volatil que le blanc.

1415. **Oxychlorure rouge** $TuOCl^2$. — Lorsqu'on fond un mélange d'acide tungstique anhydre et de perchlorure de tungstène ($TuO^3 + 2TuCl^3 = 3TuOCl^2$), les deux matières réagissent avec dégagement de chaleur et se transforment en oxychlorure rouge que l'on peut également obtenir en distillant un mélange de trichlorure et d'acide oxalique sec. Cette réaction est l'analogue de celle qui permet d'obtenir l'oxychlorure de phosphore avec le perchlorure (336) (H. Debray).

D'après M. Roscoë, il fond vers 210°,4 et bout à 227°. Sa densité de vapeur serait 171 fois celle de l'hydrogène.

1416. **Oxychlorure blanc** TuO^2Cl. — C'est le produit principal de l'action du chlore sur l'oxyde TuO^2, il paraît se dédoubler, sous l'influence d'une température élevée, en acide tungstique et oxychlorure rouge.

BROMURES ET OXYBROMURES.

1417. Le brome agit vivement sur le tungstène métallique; il ne donne pas de tribromure, mais bien un bromure Tu^2Br^5, en cristaux foncés, à éclat métallique, fusibles à 276° et bouillant à 333°. L'eau décompose ce bromure en acide bromhydrique et oxyde bleu. On ne connaît pas bien les bromures inférieurs.

Les oxybromures $TuOBr^2$ et TuO^2Br s'obtiennent quand on fait passer de la vapeur de brome sur un mélange d'oxyde rouge de tungstène et de métal. Le premier, plus volatil que le second, peut être séparé par sublimation.

L'oxybromure $TuOBr^2$ fond à 277°, bout à 377°,5; il est facilement décomposé par l'eau. Le bromure TuO^2Br n'est volatil qu'au rouge, l'eau ne l'attaque pas (Roscoë).

Le tungstène donne avec l'iode un iodure TuI, infusible et qui se décompose sans se volatiliser.

FLUOXYTUNGSTATES.

1418. Il n'existe pas de véritables fluorures de tungstène; lorsqu'on fait dissoudre les tungstates dans de l'acide fluorhydrique en excès, et qu'on les soumet longtemps à l'action de cet acide bouillant, on ne parvient qu'à chasser la moitié de l'oxygène. On obtient donc des fluoxytungstates rentrant dans le type MFl,TuO^2Fl, et qui sont isomorphes des fluoxymolybdates correspondants.

Ces sels sont, pour la plupart, solubles et cristallisables, attaquant les vases de verre comme les fluorures; on ne connaît pas ceux des métaux tels que le calcium, le barium, le magnésium, dont les fluorures sont insolubles dans l'acide fluorhydrique.

Berzélius a découvert le premier fluoxytungstate : celui de potasse $KFl,TuO^2Fl + HO$, mais c'est à M. Marignac qu'on doit l'étude et la découverte des nombreux fluoxytungstates connus aujourd'hui.

SULFURES DE TUNGSTÈNE.

Les deux sulfures de tungstène connus correspondent à l'acide tungstique et au bioxyde de tungstène.

1419. **Bisulfure de tungstène** TuS^2. — On l'obtient en chauffant en vase clos le trisulfure. M. Riche l'a obtenu en faisant réagir du soufre sur un tungstate acide de potasse. On l'obtient alors en cristaux mous et très-fins, d'un noir bleuâtre, qui s'écrasent facilement et tachent comme la plombagine.

1420. **Trisulfure.** — Lorsqu'on verse un excès d'acide chlorydrique dans une dissolution de sulfotungstate alcalin, on obtient un précipité brun de trisulfure, un peu soluble dans l'eau pure, qu'il colore en jaune. Mais il est beaucoup moins soluble dans l'eau acidulée ou chargée de sel ammoniac. Il se dissout lentement dans l'ammoniaque et dans les alcalis fixes. Il se combine aux sulfures alcalins pour donner des sulfotungstates découverts par Berzélius.

1421. **Sulfotungstates.** — Le sel de potasse ($KS,TuS^3 + 4HO$) s'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'au refus dans une solution saturée de tungstate neutre de potasse. Il cristallise en prismes quadrilatères plats, d'un rouge pâle.

On connaît une combinaison de ce sel avec l'azotate de potasse $KS,TuS^3,+KO,AzO^5$, qui se dépose de la liqueur où l'on a dissous les deux sels en proportion convenable, en gros cristaux rouges, qui détonent, comme de la poudre à canon, quand on les chauffe.

Le *sulfotungstate d'ammoniaque* AzH^4S,TuS^3 se prépare comme le sel de potasse et lui ressemble beaucoup, le *sulfotungstate de soude* est beaucoup plus soluble que les précédents; on l'obtient cependant en cristaux rouges par l'évaporation de sa solution alcoolique.

Les autres sulfotungstates sont moins bien connus.

AZOTURES DE TUNGSTÈNE.

1422. Lorsqu'on soumet le chlorure de tungstène $TuCl^5$ à l'action de l'ammoniaque, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et un corps noir $(TuAz)^2,TuAzH^2$ qui résiste à l'action des acides et des alcalis étendus, mais la potasse en fusion l'attaque, en donnant du tungstate de potasse et en dégageant de l'ammoniaque et de l'hydrogène; il s'enflamme, quand on le chauffe à l'air, et se transforme en acide tungstique.

Chauffé au rouge naissant dans un courant d'hydrogène, ce composé se transforme en un autre composé $Tu^2Az,TuAzH^2$, et finalement en tungstène métallique à une plus haute température.

Le phosphure et l'arseniure de tungstène sont sans intérêt; il en est de même du carbure, qui se forme quand on chauffe à une très-haute température le tungstène avec du charbon.

CHAPITRE XXI

BISMUTH

BISMUTH, Bi=106,43.

Dans une classification naturelle, le bismuth devrait se placer à côté de l'antimoine.

1423. **Préparation.** — On trouve le bismuth dans la nature à l'état natif; sa fusibilité permet de le séparer facilement de sa gangue, en le fondant dans des tubes inclinés, chauffés dans un four. Le métal ainsi obtenu est impur, il contient un peu de soufre, d'arsenic et quelques métaux étrangers, dont on le sépare en le fondant avec 1/10 de son poids de nitre.

On obtient du bismuth absolument pur, dans les laboratoires, en fondant dans un creuset un mélange d'azotate basique de bismuth et de flux noir (794).

1424. **Propriétés.** — Ce métal est surtout intéressant au point de vue de ses propriétés physiques; il a peu d'applications importantes.

Le bismuth est un métal d'un blanc légèrement rougeâtre, à structure cristalline; on ne peut pas le travailler, car il se pulvérise sous le marteau. Sa densité est égale à 9,8.

La chaleur le fond, à 264°, en un liquide notablement plus lourd que le métal solide ; on peut faire surnager des morceaux de bismuth à la surface d'un bain de ce métal ; il augmente donc considérablement de volume en se solidifiant, et lorsqu'il est sur le point de se figer, il perce la croûte extérieure déjà solidifiée, et sort en partie pour se congeler. On peut également démontrer cette variation de volume en fondant le métal dans des tubes de verre, qu'il brise en se solidifiant, comme le fait l'eau dans les mêmes circonstances. A une haute température, le bismuth peut être distillé en vases clos.

On le fait cristalliser par fusion, et s'il a été suffisamment purifié par le nitre, on l'obtient en magnifiques trémies d'apparence cubique, comme celles du chlorure de sodium, mais qui sont en réalité rhomboédriques. Ces cristaux, d'une beauté extraordinaire, sont irisés des plus belles couleurs. Ce fait tient à la production d'une mince couche d'oxyde transparente, qui décompose la lumière de la même façon que les bulles de savon.

Le bismuth est le type des substances diamagnétiques[1], comme le fer est le type des substances magnétiques.

Le bismuth ne s'altère pas à l'air, à la température ordinaire; dans l'eau, il se transforme lentement en hydrate de sous-oxyde, et ensuite en carbonate blanc, si l'air atmosphérique a accès. A une température élevée, le bismuth se transforme en oxyde, Bi^2O^3, en brûlant avec une petite flamme bleue. Cet oxyde fond en huile comme la litharge (oxyde de plomb). Les acides faibles sont sans action sur lui, mais les acides concentrés l'attaquent; son véritable dissolvant est l'acide azotique; avec les autres, l'action est lente.

D'après Andrews, le bismuth, qui est vivement attaqué par l'acide azotique de densité 1,4, devient passif au contact du liquide tant qu'on le touche avec une lame de platine. Il se recouvre alors d'une couche d'oxyde qui disparaît, quand le contact cesse, avec la passibilité du métal.

On emploie le bismuth surtout en médecine, à l'état de sous-nitrate pour combattre la diarrhée; il a peu d'usages dans les arts.

OXYDES DE BISMUTH.

1425. Le bismuth forme avec l'oxygène deux combinaisons bien définies, qui sont l'oxyde de bismuth, Bi^2O^3, et l'acide bismuthique, Bi^2O^5. On obtient le premier en calcinant le métal ou même l'azotate de bismuth; les alcalis le précipitent de ses sels à l'état d'hydrate, mais l'ébullition avec la potasse le transforme en oxyde anhydre.

Le protoxyde anhydre est jaune-paille, il fond en une masse extrême-

[1] On dit qu'un corps est diamagnétique quand il est repoussé par l'un et l'autre pôle d'un aimant. Un barreau de bismuth, placé entre les deux pôles d'un électro-aimant, se place perpendiculairement à la ligne des pôles, tandis qu'un barreau de fer se place dans la direction même des pôles. L'antimoine et le cuivre sont diamagnétiques comme le bismuth, mais à un bien moindre degré que ce métal.

ment pesante (D = 8,2), qui prend l'aspect du verre par refroidissement. L'oxyde fondu attaque et perce les creusets plus facilement encore que la litharge (1444).

L'acide bismuthique se produit quand on fait passer un courant de chlore dans un mélange d'une dissolution très-concentrée de potasse et d'hydrate bismuthique obtenu en précipitant l'azotate par un excès de potasse. On obtient ainsi une poudre rouge qui se dépose dans une liqueur également rouge, tenant en dissolution du bismuthate de potasse. Cette poudre rouge est une combinaison d'acide bismuthique, d'oxyde de bismuth, de potasse et d'acide chloreux, qu'on traite par l'acide azotique pour chasser l'acide chloreux et pour dissoudre la potasse et l'oxyde de bismuth. La chaleur décompose facilement l'acide bismuthique ; l'acide chlorhydrique le dissout en dégageant du chlore.

CHLORURE DE BISMUTH.

1426. Lorsqu'on fait agir le chlore sur le bismuth, il semble d'abord se former un protochlorure BiCl, peu stable, qui se transforme par l'action de la chaleur seule en chlorure ordinaire Bi^2Cl^3.

C'est une masse blanche, grenue, opaque, très-fusible, très-volatile ; densité de vapeurs, 10,96. Le chlorure de bismuth est déliquescent et soluble dans l'acide chlorhydrique ou dans une très-petite quantité d'eau en donnant un liquide sirupeux. Cette solution au contact d'une grande quantité d'eau se décompose comme la solution d'antimoine, en oxychlorure blanc Bi^2O^2Cl qui est tout à fait insoluble dans l'eau pure. Ce composé jaunit et fond sans se décomposer, lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air ; la potasse étendue ne l'attaque pas, l'acide azotique le dissout sans l'altérer. On l'emploie comme blanc de fard sous le nom de *blanc de perle*. Il entre dans la confection de la cire à cacheter.

La dissolution chlorhydrique de chlorure de bismuth, donne de fines aiguilles blanches de la combinaison

$$2HCl,Bi^2Cl^3.$$

On connaît aussi des chlorures doubles

$$2KCl,Bi^2Cl^3 + 2\,1/2\,HO \quad \text{et} \quad 2NaCl,Bi^2Cl^3 + 3HO \quad \text{et} \quad 2(AzH^4Cl),Bi^2Cl^3 + 2\,1/2\,HO,$$

qui s'obtiennent, d'après M. Jacquelain, en évaporant le mélange des chlorures dans l'acide chlorhydrique. Le sel potassique forme des rhom-

boèdres volumineux, le sel ammoniac est isomorphe de son correspondant dans la série de l'antimoine.

M. Dehérain a obtenu 3 combinaisons du chlorure de bismuth et de l'ammoniaque

$$AzH^3,2Bi^2Cl^3 \quad 2AzH^3,Bi^2Cl^3 \quad \text{et} \quad 3AzH^3,Bi^2Cl^3.$$

BROMURE DE BISMUTH.

1427. On fait passer des vapeurs de brome sur du bismuth réduit en poudre ; la combinaison est très-énergique, il distille un liquide rouge qui se prend par refroidissement en une masse cristalline, de la couleur du soufre (R. Weber). Nicklès l'a obtenu en ajoutant du bismuth à la solution du brome dans l'éther anhydre ; par l'évaporation, le bromure se dépose en prismes déliquescents.

Il est moins fusible et moins volatil que le chlorure, dont il a toutes les propriétés essentielles. Avec l'eau il donne un oxybromure Bi^2O^2Br ; il se combine également aux bromures alcalins et à l'éther anhydre, lorsqu'on chauffe ces deux corps en vase clos à 100°. Il se forme alors une combinaison qui cristallise dans le vide sec en prismes rhomboïdaux déliquescents (Nicklès).

$$Bi^2Br^3,2C^4H^5O,2HO.$$

Le chlorure donne une combinaison analogue, mais non l'iodure.

IODURE DE BISMUTH.

On l'obtient en chauffant un mélange de bismuth pulvérisé et d'iode, et distillant le produit. Grandes lames hexagonales brillantes, d'un gris noir qui donnent des vapeurs brunes quand on les sublime ; l'eau froide n'attaque pas l'iodure de bismuth, mais l'eau bouillante le décompose en donnant un oxyiodure insoluble et une liqueur jaune acide.

Il se combine à l'acide iodhydrique et aux iodures alcalins. Ces composés rentrent d'ordinaire dans le type RI,Bi^2I^3+Aq, ils sont bien cristallisés ; leur isomorphisme avec les combinaisons correspondantes de l'antimoine a été établie par Nicklès qui les a particulièrement étudiées.

On connaît en outre quelques combinaisons de la forme $2RI,Bi^2I^3+Aq$ qui correspondent aux bromures doubles précédemment indiqués.

Le fluorure de bismuth est peu connu.

SULFURES DE BISMUTH.

Protosulfure BiS

1428. On a signalé l'existence d'un protosulfure de bismuth BiS que l'on obtient en fondant un mélange de bismuth et de sesquisulfure; le protosulfure cristallise dans l'excès de métal, et on l'en sépare en décantant le métal encore fondu (Vertheim). La fusion des deux corps à proportion convenable donne une masse homogène dans laquelle se forment par refroidissement des agglomérations de cristaux bien nets, dont la densité est égale à 7,3.

M. Schneider a obtenu le protosulfure hydraté BiS + HO par la réaction suivante qui met en évidence l'existence d'un protoxyde de bismuth. On dissout huit grammes de tartrate de bismuth dans une lessive de potasse qu'on étend au volume de 1 litre et demi avec de l'eau distillée, bien purgée d'air par l'ébullition; on y ajoute une solution alcaline contenant 2 grammes de chlorure stanneux; la liqueur devient ainsi brune par suite de la formation d'oxydule de bismuth; on fait alors passer un courant d'hydrogène sulfuré dans cette liqueur, qui transforme le bismuth en sous-sulfure noir, insoluble et l'étain en sulfure soluble dans les alcalis. On décante et on lave à plusieurs reprises avec de l'eau purgée d'air.

Ce sulfure traité par l'acide chlorhydrique donne de l'hydrogène sulfuré, du sesquichlorure de bismuth et du bismuth métallique tellement spongieux qu'il se dissout dans l'acide par une ébullition prolongée.

Sesquisulfure, BiS^3.

1429. **Préparation et propriétés.** — C'est le précipité noir qui se forme quand on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution de bismuth. Il est à peu près insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins. Il est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition avec dégagement d'acide sulfhydrique, par l'acide sulfurique avec dégagement d'acide sulfureux, et par l'acide azotique qui met du soufre en liberté.

Il est fusible et perd une partie de son soufre à une température élevée; c'est pour cela qu'il est difficile de l'obtenir exempt de protosulfure par la combinaison directe de ses deux éléments.

Le précipité sulfuré chauffé en vase clos à 200° avec un sulfure alcalin se

transforme en sulfure cristallisé identique au sulfure naturel (de Sénarmont). Celui-ci (Bismuthine) se trouve dans la nature quoique assez rarement en cristaux isolés (prismes rhomboïdaux droits) qui sont isomorphes avec le sulfure naturel d'antimoine. Leur densité est égale à 6,4. Leur éclat est métallique, leur couleur gris de plomb. Il existe aussi quelques sulfures doubles naturels (la Sulfobismuthite $3PbS,Bi^2S^3$, par exemple).

1430. **Seleniure de bismuth** Bi^2Se^3. — On fond le bismuth et le sélénium en proportions convenables; on obtient une masse blanche, brillante, cristalline dont la densité est égale à 6,82, que l'acide azotique et l'eau régale attaquent facilement ce produit en mettant du sélénium en liberté, les autres acides n'agissent pas sur lui.

1431. **Tellurure de bismuth.** — On peut fondre ensemble le bismuth et le tellure en toutes proportions. Il existe dans la nature un sulfotellurure de bismuth Bi^2Te^2S (tétradymite), cristallisé en rhomboèdres d'un gris de plomb, doués de l'éclat métallique.

1432. **Phosphure et arséniure de bismuth.** — Le phosphore et l'arsenic ne se combinent pas par voie sèche au bismuth; on obtient un phosphure et un arséniure en faisant passer dans un sel de bismuth un courant de phosphure ou d'arséniure d'hydrogène. Précipités noirs que la chaleur décompose en leurs éléments.

SELS DE BISMUTH.

Sulfates de bismuth.

1433. Le sulfate neutre $Bi^2O^3,3SO^3$ ne paraît exister qu'à l'état anhydre, la moindre quantité d'eau le dédouble en acide et en sulfate basique Bi^2O^3,SO^3. Pour obtenir le sulfate neutre, on dissout une partie d'oxyde de bismuth dans deux parties au plus d'acide sulfurique concentré. On chauffe vers 300° pour éliminer l'eau mise en liberté et pour chasser l'excès d'acide. Il reste une masse blanche terreuse qu'on conserve dans un flacon bien bouché.

Lorsqu'on dissout à chaud ce sel dans de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau, il se dépose par refroidissement des groupes d'aiguilles fines de sulfate $Bi^2O^3,2SO^3+9HO$ (Heintz); la chaleur ou l'eau le décomposent en sulfate tribasique Bi^2O^3,SO^3. Obtenu à chaud, ce sel est anhydre et jaune; obtenu par l'eau, il constitue une poudre blanche qui retient 6 équivalents d'eau.

Lorsqu'on verse une solution d'azotate de bismuth dans une solution concentrée de sulfate de potasse, il se forme, lorsqu'on laisse ce dernier sel en excès, un sulfate double $3KO,SO^3 + Bi^2O^3,3SO^3$. Si la solution de sulfate de potasse est étendue, on obtient le produit $2(KO,SO^3) + Bi^2O^3,2SO^3$.

Azotates de bismuth.

1434. **Azotate neutre.** — On obtient l'azotate neutre de bismuth en dissolvant le bismuth dans l'acide azotique étendu de son volume d'eau; par refroidissement il se dépose de gros cristaux hydratés (prismes rhomboïdaux droits) qui retiennent 3 équivalents ou 16,37 pour 100 d'eau.

1435. **Azotates basiques.** — Lorsqu'on traite ce sel par de l'eau pure, il se produit un précipité blanc toujours cristallisé d'azotate basique $AzO^5,Bi^2O^3,2HO$, et la liqueur devient fortement acide, et d'autant plus que la température est plus élevée. Ce composé est connu sous les noms de *blanc de fard*, *magistère de bismuth*, *sous-nitrate*. D'après Ditte, lorsqu'on opère à la température de 10°, la décomposition de l'azotate neutre par l'eau, cesse quand celle-ci contient 83 grammes d'acide azotique par litre. En versant une solution concentrée d'azotate de bismuth dans une telle dissolution d'acide, il n'y a aucune précipitation de sous-nitrate de bismuth; mais l'addition d'une certaine quantité d'eau trouble la liqueur, en décomposant la quantité de sel neutre nécessaire pour rendre au liquide total la quantité d'acide libre que doit contenir l'eau pour cesser de décomposer le nitrate neutre de bismuth.

A 30° par exemple, il faudrait que l'eau contînt plus de 83 grammes d'acide pour ne produire aucun trouble par son contact avec l'azotate neutre de bismuth; il résulte de là cette conséquence facile à vérifier par l'expérience, que la solution de bismuth qui contient 83 grammes d'acide libre à 10°, se trouble quand on la chauffe, parce qu'une partie du sel neutre dissous se décompose, puisqu'il n'est pas en contact d'une quantité suffisante d'acide. Le sous-sel précipité se redissout quand on revient à la température ordinaire, ou plutôt le sel neutre décomposé se reforme.

Le sous-nitrate de bismuth est lui-même décomposé au contact de l'eau pure. A la température ordinaire, cette action est négligeable, mais à 100°, l'eau le décompose en acide libre et en sel basique amorphe $2BiO^3,AzO^5$, jusqu'au moment où elle contient 4 gr. 5 d'acide par litre. Un lavage à chaud suffisamment prolongé du blanc de fard ($Bi^2O^3,AzO^5 + Aq$), conduit donc nécessairement au composé amorphe

$2BiO^3,AzO^5$, mais un lavage insuffisant donne des produits intermédiaires. C'est ce qui explique le nombre considérable d'azotates basiques décrits par divers auteurs comme résultant de l'action de l'eau sur le sous-nitrate ordinaire de bismuth. Tous les sels décomposables par l'eau se comportent comme l'azotate de bismuth, la quantité d'acide libre qui, à une température fixe, empêche la décomposition, varie avec chaque sel, mais dans tous les cas cette quantité augmente avec la température (Ditte).

Le sous-nitrate de bismuth est un médicament très-usité en France pour combattre la diarrhée. Voici comment le codex français prescrit de le préparer pour cet usage. On dissout dans 3 parties d'acide azotique pur, marquant 35°, une partie de bismuth purifié (exempt d'arsenic) réduit en poudre ; lorsque la dissolution est complète, on évapore le liquide aux 2/3 et on le verse dans 40 ou 50 fois son poids d'eau. Il se forme un précipité abondant de sous-azotate que l'on sépare par décantation et que l'on fait sécher. En saturant la liqueur par de l'ammoniaque on obtient une nouvelle précipitation.

Phosphate de bismuth.

1436. Le phosphate de bismuth est surtout remarquable par son insolubilité dans l'acide azotique étendu. Cette propriété qui le distingue de presque tous les phosphates (phosphates cérosocériques excepté), permet de l'utiliser avec avantage pour le dosage des phosphates dans des liqueurs qui ne contiennent ni chlore ni acide sulfurique (Chancel).

Ce phosphate desséché contient 23,4 pour 100 d'acide phosphorique; sa composition correspond à la formule Bi^2O^3,PhO^5. C'est donc un phosphate neutre.

Les autres sels de bismuth sont sans intérêt.

CARACTÈRES DES SELS DE BISMUTH.

Ils sont incolores; l'eau les décompose tous, comme l'azotate, jusqu'à ce que la dissolution ait acquis par une température déterminée un degré d'acidité également déterminé; d'où résulte qu'une quantité suffisante d'acide empêche leur précipitation.

Potasse, soude, ammoniaque. —Précipité blanc, d'hydrate de protoxyde

de bismuth, insoluble dans un excès de réactif et devenant jaune par l'ébullition.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir, insoluble dans les sulfures alcalins; ce double caractère ne permet pas de confondre les sels de bismuth avec les sels d'antimoine.

Iodure de potassium. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

La présence des matières organiques n'empêche pas la précipitation des sels de bismuth par l'eau et les autres réactifs.

Le zinc, le cuivre, l'étain, précipitent le bismuth de ses dissolutions.

CHAPITRE XXII

PLOMB

PLOMB, Pb=103,5.

Peu de métaux présentent des propriétés physiques ou chimiques aussi nettes que celles du plomb ; aussi est-il toujours facile à reconnaître.

1437. **Préparation du plomb pur.** — Le plomb du commerce n'est jamais pur, il renferme généralement des traces de fer, de cuivre, et d'argent. Le plomb qui provient de la coupellation contient seulement des traces d'argent, on le désigne sous le nom de plomb pauvre. Pour avoir du plomb absolument pur, il faut le préparer par la réduction d'un sel pur, obtenu à cet état par des cristallisations répétées s'il est nécessaire. On calcine de l'azotate de plomb, par exemple, et on réduit ensuite l'oxyde avec du charbon ; il est préférable de calciner l'acétate neutre de plomb desséché en vases clos, ce qui fournit du plomb très-pur ; le métal est mélangé d'un peu de charbon que l'on en sépare, en le coulant dans une lingotière, et en le refondant au besoin une seconde fois.

1438. **Propriétés physiques.** — Le plomb est gris bleuâtre, très-brillant quand il est récemment coupé. Il est très-mou, l'ongle le raye, et quand on le frotte sur du papier, il y laisse une trace de plomb métallique, sans le déchirer. Sa densité est considérable. Le plomb pur obtenu en réduisant la céruse par le charbon a pour densité 11,35 ; mais la densité du plomb du commerce peut s'élever jusqu'à 11,455. Il est absolument dépourvu d'élasticité et, comme l'étain, il ne s'écrouit pas par le travail. On peut le laminer facilement, mais il est beaucoup plus difficile de l'obtenir en fils fins, parce que sa faible ténacité ne permet pas de l'étirer au delà d'une certaine épaisseur. Un fil de plomb de

2 millimètres d'épaisseur rompt sous un effort de 9 kilogrammes. Il conduit mal la chaleur et l'électricité.

Le plomb fond vers 330°, il commence à émettre des vapeurs sensibles au rouge, et peut même distiller à une très-haute température.

1439. **Propriétés chimiques.** — Au contact de l'air, le plomb se ternit rapidement et se recouvre d'une pellicule grisâtre de sous-oxyde de plomb ; un peu au-dessus de son point de fusion, il se recouvre d'une pellicule irisée qui se transforme peu à peu en une poudre jaunâtre de protoxyde de plomb (massicot).

Le plomb s'altère rapidement au contact de l'eau aérée. Dans les eaux pluviales ou dans l'eau distillée qui a eu le contact de l'air, ce métal se recouvre d'une couche blanchâtre d'hydrate et de carbonate de plomb ; l'eau dissout alors des quantités appréciables d'oxyde de plomb et acquiert des propriétés toxiques qui en rendent l'usage dangereux. Dans les eaux potables, au contraire, l'altération n'est que superficielle, et on ne trouve aucune trace de plomb en dissolution. La surface interne des tuyaux se recouvre d'un enduit de sulfate et de carbonate qui protége ensuite l'eau contre le contact du métal. C'est là un fait très-important ; il explique pourquoi l'on peut se servir de tuyaux de plomb pour la conduite des eaux de source ou de rivière, tandis qu'il y a danger à le faire pour l'eau pluviale. A plus forte raison ne doit-on pas conserver celle-ci dans des réservoirs en plomb. L'une des causes d'altération les plus actives des toitures en plomb réside dans cette propriété de l'eau de pluie. La présence de matières organiques azotées dans les eaux de pluie, rend leur action sur le plomb, beaucoup plus énergique, il en est de même des azotates ou des azotites.

Presque tous les métalloïdes se combinent directement avec le plomb.

1440. **Action des acides.** — L'eau n'est décomposée par le plomb dans aucune circonstance, aussi les acides faibles ne l'attaquent pas, s'ils n'ont point le contact de l'air. On sait que l'on peut concentrer l'acide sulfurique dans des bassins en plomb ; mais, au contact de l'air, l'oxydation du métal est très-rapide, parce que l'oxyde de plomb qui tend à se former est une base puissante qui se combine avec tous les acides. Comme tous les sels de plomb sont vénéneux, on devra proscrire l'emploi du plomb dans la confection des vases employés aux usages culinaires.

L'acide sulfurique concentré et bouillant attaque le plomb, et produit du sulfate de plomb insoluble et de l'acide sulfureux ; l'acide chlorhydrique n'a pas d'action sensible à l'abri du contact de l'air, mais l'acide

azotique le dissout facilement à chaud, en donnant de l'azotate de plomb et du bioxyde d'azote qui se dégage.

1441. **Usages.** — Le plomb est employé à la confection de feuilles servant à recouvrir les toits ou l'intérieur des réservoirs, à cause de la facilité avec laquelle il se plie, même à angle vif, sans se rompre ; ce qui permet de l'appliquer commodément sur toutes les surfaces de forme quelconque. On en fait également des tuyaux de conduite pour l'eau et le gaz. Ces tuyaux présentent l'avantage de pouvoir être pliés à la main sans effort ; on peut donc leur faire suivre, comme aux lames, tous les contours possibles. On emploie des fils de plomb dans les travaux du jardinage; ils sont en effet bien moins altérables à l'air que les fils de fer; leur résistance est suffisante pour les faibles efforts qu'ils ont ordinairement à vaincre ; on peut néanmoins les rompre facilement avec les doigts, ce qui dispense d'employer un outil tranchant pour les couper et abrége singulièrement le travail.

Les tuyaux continus en plomb s'obtiennent par compression, en utilisant la mollesse de ce métal. Une presse hydraulique puissante peut faire mouvoir un piston P muni d'une tige verticale suivant son axe, dans l'intérieur d'un réservoir B, où l'on peut introduire du plomb fondu au moyen d'un entonnoir latéral E (fig. 162). On l'y maintient à l'état de fusion, en chauffant extérieurement le contour du réservoir. A sa partie supérieure, ce réservoir porte un trou circulaire de filière en acier, dans lequel s'engage l'extrémité de la tige du piston P. Si l'on fait mouvoir la presse hydraulique, le trou de l'entonnoir étant fermé par une tige de fer, le piston P chassera le métal entre les parois de la filière et de la tige qui en occupe le centre, où il se solidifiera en produisant un tube creux que l'on fait enrouler sur un tambour T. En ré-

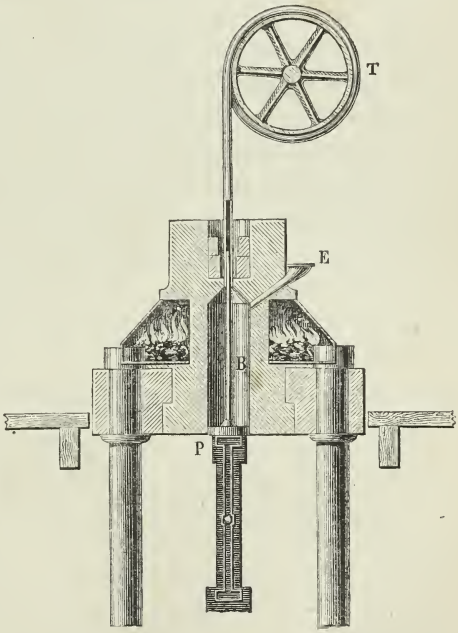


Fig. 162.

pétant cette opération un nombre convenable de fois, on obtient un tube de longueur quelconque. On étire ces tubes dans des filières comme des fils pleins, ce qui permet d'arriver à de très-petits diamètres.

Nous rappellerons encore l'usage que l'on fait du plomb dans la fabrication de l'acide sulfurique ou pour conserver l'acide fluorhydrique.

OXXDES DE PLOMB.

Il existe trois oxydes bien définis du plomb, qui sont le sous-oxyde, Pb^2O, le protoxyde, PbO, l'acide plombique ou oxyde puce de plomb, PbO^2. Ces deux derniers oxydes donnent naissance, en se combinant, à un oxyde salin, $2PbO,PbO^2$, connu sous le nom de minium.

Sous-oxyde de plomb, Pb^2O.

1442. **Préparation et propriétés.** — Il a peu d'importance; il se forme dans l'oxydation du plomb à l'air, à la température ordinaire; on le prépare en chauffant de l'oxalate de plomb à 300°, à l'abri du contact de l'air : $2(PbO,C^2O^3) = Pb^2O + CO + 3CO^2$. Les acides le décomposent en protoxyde et plomb métallique, mais on démontre que ce n'est point un mélange de ces deux corps, en le mettant au contact du mercure, qui ne lui enlève point de plomb, ou au contact de l'eau sucrée. Cette dissolution, qui dissout facilement le protoxyde de plomb lorsqu'il est libre, est sans action sur le sous-oxyde.

Protoxyde de plomb, PbO.

1443. **Préparation.** — On prépare l'oxyde de plomb, dons les laboratoires, en calcinant de l'azotate de plomb ou du carbonate de plomb; on obtient l'hydrate en précipitant un sel de plomb par un alcali en léger excès.

1444. **Propriétés.** — L'oxyde de plomb anhydre est une poudre jaune très-lourde, fusible au rouge qui donne par refroidissement une masse très-pesante, composée d'écailles cristallines de couleur jaune ou rouge (litharge). Cet oxyde se combine facilement avec la silice, en donnant un verre pesant très-fusible; aussi perce-t-il facilement les creusets de terre dans lesquels on opère sa fusion. L'oxyde de plomb

est soluble dans la potasse ou dans la soude, même à froid, et il se dépose de ces liqueurs par évaporation ou par refroidissement, sous forme de cristaux anhydres diversement colorés, en jaune rose ou en rouge, suivant les circonstances de l'opération. Ces cristaux sont des octaèdres à base rhombe voisins du cube.

Il est sensiblement soluble dans l'eau (1/7000 environ), mais la présence de sels étrangers empêche cette dissolution. Les corps réducteurs (hydrogène, charbon, etc.) le ramènent très-facilement à chaud à l'état métallique ; on peut donc le considérer comme un oxydant énergique à une température suffisamment élevée.

L'hydrate de plomb (2PbO,HO) se déshydrate facilement par la chaleur, un peu au-dessus de 100°; en le faisant bouillir avec une dissolution de potasse insuffisante pour le dissoudre, on le transforme rapidement en oxyde cristallisé.

1445. **Massicot et litharge.** — Dans le commerce, l'oxyde de plomb anhydre est connu sous le nom de *massicot* et de *litharge*. Le massicot est une poudre d'un jaune sale, obtenue par l'oxydation du plomb à une température inférieure à celle de la fusion de l'oxyde de plomb ; cet oxyde n'a aucune application par lui-même, c'est un produit transitoire qui sert à la préparation du minium (1446). Les litharges sont des produits de l'oxydation du plomb à une température élevée, capable de fondre l'oxyde. Elles sont préférables au massicot, parce qu'elles n'absorbent point, comme lui, l'acide carbonique de l'air ; d'ailleurs, ce sont des produits d'opérations métallurgiques inévitables, qui permettent de les livrer à plus bas prix que le massicot, qu'on n'obtient que par une oxydation spéciale du métal.

La litharge est tantôt jaune (litharge d'argent), tantôt rouge (litharge d'or), suivant que son refroidissement est plus ou moins rapide ; on croyait autrefois, mais à tort, que le produit rouge devait sa couleur à un peu de minium ; c'est, en réalité, une simple modification moléculaire. M. F. Leblanc, à qui l'on doit la connaissance de ces faits, a constaté une autre propriété remarquable de la litharge, que nous rencontrerons bientôt pour l'argent et le platine ; fondue, elle absorbe l'oxygène de l'air (50 centimètres cubes par kilogramme) et le dégage en se refroidissant.

La litharge est principalement employée dans la préparation de la céruse.

Minium, $2PbO,PbO^2$.

1446. **Préparation.** — On prépare industriellement ce produit important en chauffant au contact de l'air, à la température de 300°, du massicot très-divisé. A une température plus élevée, le minium serait détruit.

On emploie à cet usage des fours à deux étages ; dans l'inférieur, plus fortement chauffé, on oxyde du plomb bien exempt de cuivre ; le produit de cette calcination est broyé entre deux meules, et, par le tamisage et des lavages, on sépare l'oxyde des parties de plomb qui ont pu échapper à l'oxydation. Le massicot ainsi obtenu est séché, puis introduit dans des caisses en tôle placées à l'étage supérieur, où il se suroxyde par une calcination soutenue, mais modérée. La beauté du produit dépend de la durée de l'opération ; de là les noms de minium à *un feu*, *deux feux*, etc., suivant qu'il a subi une ou plusieurs calcinations successives.

On prépare en Angleterre un minium fort estimé (mine orange), en oxydant le massicot très-divisé et très-pur qui provient de la calcination du carbonate de plomb (céruse).

1447. **Propriétés et usages.** — Le minium est une poudre lourde, d'un rouge vif, légèrement orangé ; la lumière le noircit à la longue, la chaleur le transforme en protoxyde et oxygène qui se dégage. L'acide azotique le transforme en azotate de plomb et oxyde puce.

On l'emploie comme couleur dans la fabrication des papiers de tenture, de la cire à cacheter ; mélangé à la céruse, il sert à fabriquer le mastic avec lequel on lute les orifices des machines à vapeur. Mais son principal usage est dans la fabrication du cristal, verre incolore à base de plomb ; l'oxyde de cuivre colorant le verre en bleu ou vert, on comprend pourquoi il est nécessaire d'employer à la préparation du minium du massicot ne contenant pas de cuivre ; la litharge ne peut remplacer le minium, elle contient des métaux étrangers qui colorent le verre, et en outre elle est trop facilement réduite par les matières organiques que peuvent contenir les substances employées dans la fabrication du cristal (particulièrement la potasse) ; le minium, outre sa pureté plus grande, dégage, en se transformant en protoxyde, de l'oxygène qui brûle toutes ces matières.

1448. **Composition du minium.** — La composition du minium du commerce est variable, elle dépend de la durée de l'oxydation : mais

jamais ce produit ne contient plus d'un équivalent de bioxyde pour deux de protoxyde. Lorsqu'il contient plus de protoxyde que ne l'indique la formule $2PbO,PbO^2$, il est facile de lui enlever l'excès de ce corps en le faisant bouillir avec une dissolution d'acétate neutre de plomb, qui a la propriété de dissoudre l'oxyde de plomb en se transformant en acétate tribasique.

M. Frémy a préparé un minium hydraté en faisant réagir deux dissolutions alcalines de protoxyde de plomb et de plombate de potasse ; il se forme un précipité jaune, qu'une légère calcination transforme en minium, $2PbO,PbO^2$, d'une belle couleur rouge. Le minium est donc bien un plombate de protoxyde de plomb.

1449. **Essai du minium.** — Le minium est quelquefois mélangé avec des matières terreuses et en particulier avec de la brique pilée ou du colcothar ; on reconnaît cette fraude en faisant bouillir le minium suspecté avec de l'eau sucrée et un peu d'acide azotique. Le minium pur se dissout intégralement dans ce mélange, qui n'agit pas sur la brique pilée ou le colcothar. La dissolution, traitée par un excès d'ammoniaque, prendrait une teinte bleuâtre si le minium contenait des traces de cuivre.

Acide plombique, PbO^2.

1450. **Préparation et propriétés.** — On fait chauffer du minium avec de l'acide azotique du commerce étendu de son volume d'eau; tout le protoxyde de plomb se dissout, et il reste une poudre de couleur puce, que l'on recueille sur un filtre. On la lave avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que la liqueur ne contienne plus d'azotate de plomb ; on la sèche ensuite au-dessous de 100°. On obtient encore du bioxyde de plomb qui se dépose au pôle positif (comme un acide), lorsqu'on décompose par la pile une dissolution d'azotate de plomb.

Le bioxyde de plomb se décompose facilement sous l'influence de la chaleur ; c'est un oxydant très-énergique ; mélangé avec le sixième de son poids de soufre, il produit une poudre qui fulmine par le choc, en donnant du sulfate de plomb. Il devient incandescent dans l'acide sulfureux gazeux et produit du sulfate de plomb, $PbO^2+SO^2=PbO,SO^3$; il absorbe facilement l'acide sulfureux dissous, en produisant la même réaction. Cette propriété permet de séparer facilement l'acide sulfureux de l'acide carbonique.

On peut le combiner avec les bases ; M. Frémy a obtenu, entre autres

combinaisons, un plombate de potasse en beaux cubes incolores, dont la composition est représentée par la formule $KO,PbO^2,3HO$.

Chlorure de plomb, PbCl.

1451. **Préparation et propriétés.** — On le prépare en attaquant à chaud la litharge par l'acide chlorhydrique étendu ; par refroidissement, le chlorure se dépose sous forme de cristaux aciculaires d'aspect nacré. Comme il est très-peu soluble dans l'eau, il se produit toutes les fois qu'on mélange un sel de plomb en dissolution concentrée avec un chlorure.

Le chlorure de plomb se dissout à froid dans 135 parties d'eau, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Il est encore moins soluble dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; mais l'acide chlorhydrique concentré en dissout davantage. Ainsi l'eau additionnée de 1 à 10 p. 100 d'acide dissout de 0,347 à 0,093 p. 100 de sel, tandis que l'acide de densité 1,116 (23,5 p. 100 de HCl) en dissout 2,566 p. 100 à 16°,5 d'après J.-C. Bell. De sorte qu'une solution aqueuse de chlorure de plomb est précipitée par une première addition d'acide chlorhydrique, de même qu'une solution fortement acide de chlorure de plomb est précipitée par une addition d'eau.

Le chlorure de plomb est insoluble dans l'alcool concentré, il se dissout facilement dans l'hyposulfite de soude.

Il fond à une température inférieure au rouge et se volatilise à une température plus élevée. En se refroidissant il donne une masse translucide comme la corne (plomb corné), facile à couper au couteau.

Ce chlorure se combine avec l'oxyde de plomb et forme des oxychlorures qui fournissent à la peinture de belles couleurs jaunes, quand ils contiennent beaucoup d'oxyde de plomb. Ainsi l'oxychlorure de plomb, PbO,PbCl, est blanc ; mais celui qui contient 7 équivalents d'oxyde de plomb pour 1 de chlorure est d'un beau jaune d'or (jaune de Cassel), il cristallise en beaux octaèdres par fusion. Les matières connues sous les noms de jaune minéral, jaune de Paris, de Vérone, de Turner, sont des oxychlorures de plomb.

1452. **Chlorures doubles.** — Le chlorure de plomb se combine aux chlorures alcalins et au chlorure de barium. M. Becquerel a obtenu ces composés cristallisés en faisant réagir dans un tube en U des dissolutions d'azotate de plomb et de chlorures à travers un tampon d'argile ; un fil de cuivre plongeait par ses extrémités dans les deux liquides.

1453. **Bichlorure.** — Il paraît se former un bichlorure de plomb, quand on fait passer un courant de chlore à travers du chlorure de plomb, tenu en suspension dans la solution d'un chlorure alcalin ou de calcium, le sel de plomb se dissout en grande quantité et l'on obtient une solution jaune serin ou même jaune foncé qui, exposée à l'air, perd lentement son chlore et laisse déposer de belles aiguilles de chlorure ordinaire.

Les alcalis et les carbonates précipitent du peroxyde de cette dissolution qui est un chlorurant très-énergique pouvant dissoudre l'or et le platine. C'est probablement le même chlorure qui se produit quand on dissout à froid l'oxyde puce dans l'acide chlorhydrique.

Bromure de plomb, PbBr.

1454. Le bromure ressemble, par l'aspect et par ses propriétés physiques ou chimiques, au chlorure de plomb.

Iodure de Plomb, PbI.

1455. L'iodure de plomb s'obtient en précipitant une solution de plomb par l'iodure de potassium, sous forme d'un précipité jaune citron, à peine soluble dans l'eau froide et un peu plus dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer, par refroidissement, en lamelles hexagonales d'une belle couleur d'or.

Il exige à froid 1235 parties d'eau pour se dissoudre et 194 à 100°. Il est soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque, dans l'hyposulfite de soude et dans les iodures alcalins ou alcalino-terreux. Il est fusible et se volatise au rouge sans décomposition, à l'abri du contact de l'air. Si la fusion a lieu en présence de l'oxygène, il se dégage de l'iode. La lumière le décompose quand il est humide.

1456. **Iodures doubles.** — L'iodure de plomb se combine avec l'acide iodhydrique (PbI,HI), avec l'iodure de potassium, le chlorhydrate d'ammoniaque, etc. ; mais ces derniers composés réclameraient peut-être une étude nouvelle. On connaît aussi des oxyiodures et un oxychloroiodure ($2Pb^3ICl^2 + 9PbO$) ? qui a été trouvé dans une mine de plomb d'Atakamà (Chili), par M. Domeyko.

Fluorure de Plomb.

1457. On l'obtient en précipitant un sel de plomb par un fluorure alcalin ; c'est un précipité amorphe, qui devient cristallin à la longue, qui est

très-peu soluble dans l'eau, même en présence d'acide fluorhydrique, plus soluble dans les acides azotique et chlorhydrique. Il est facilement fusible ; au rouge il est décomposé par l'oxygène, l'hydrogène, le chlore, et la vapeur de soufre (Frémy).

Sulfure de plomb, PbS

1458. **État naturel et propriétés.** — On le trouve abondamment dans la nature, il est connu sous le nom de galène.

La galène est cubique ; ses cristaux, souvent très-volumineux, ont un éclat presque métallique et un reflet gris-bleuâtre. Leur densité est de 7,5. La galène fond au rouge et se volatilise à une température élevée, surtout dans un courant de gaz.

L'oxygène le transforme à chaud en sulfate et oxyde de plomb. Les acides étendus sont sans action sur lui ; l'acide chlorhydrique concentré et chaud l'attaque et le transforme en chlorure de plomb, en dégageant de l'acide sulfhydrique ; l'acide sulfurique bouillant donne du sulfate de plomb et de l'acide sulfureux ; l'acide azotique concentré, du sulfate de plomb.

La galène est surtout utilisée comme minerai de plomb et d'argent, car beaucoup de galènes sont argentifères. Les potiers appliquent la galène tenue en suspension dans l'eau à la surface des poteries (alquifoux); dans les fours, elle s'oxyde et, sous l'influence de la silice, donne un silicate qui forme un vernis à la surface des vases.

On a reproduit la galène avec sa forme cristalline ordinaire par beaucoup de méthodes. M. Becquerel, en faisant réagir pendant longtemps du plomb métallique sur du cinabre arrosé de chlorure de magnésium, a obtenu un amalgame de plomb et des cristaux de sulfure de plomb qui tapissaient les parois du vase.

Durocher a obtenu la galène en faisant réagir de l'hydrogène sulfuré sur les vapeurs de chlorure de plomb ; MM. H. Sainte-Claire-Deville et Troost, en faisant passer un courant lent d'acide chlorhydrique sur du sulfure de plomb amorphe ; M. T. Sidot, en chauffant des silicates de plomb dans la vapeur de soufre.

Le sulfure de plomb fondu est décomposé par divers métaux, en donnant du plomb métallique et le sulfure correspondant. Tels sont le cuivre, le fer, l'étain et le zinc (607).

On obtient le sulfure de plomb amorphe, sous forme de précipité noir quand on fait agir l'acide sulfhydrique sur une dissolution étendue

d'un sel de plomb, ou sur un sel insoluble de ce métal que l'on met en suspension dans l'eau; l'acide du sel entre alors en solution dans ce liquide.

1459. **Sous-sulfure de plomb**, Pb^2S. — Il existe un autre sulfure de plomb, Pb^2S; on l'obtient en fondant ensemble des équivalents égaux de sulfure de plomb et de plomb ; ce composé, refroidi lentement, se décompose en plomb métallique et galène.

Il existe aussi un seléniure et un tellurure de plomb naturels, mais ils sont le plus souvent associés à la galène, avec laquelle ils sont isomorphes. On peut les préparer directement comme le sulfure de plomb.

1460. **Chlorosulfure de plomb**. — Il existe un chlorosulfure de plomb ($PbCl + 3PbS$) qui se produit dans une circonstance importante à noter au point de vue analytique. Les solutions étendues de chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique, traitées par une petite quantité d'hydrogène sulfuré donnent un précipité jaune rougeâtre, que l'eau bouillante décompose en chlorure de plomb et sulfure noir. Un excès d'hydrogène sulfuré le transforme en sulfure de plomb. On obtient encore ce chlorosulfure en faisant digérer du sulfure de plomb récemment précipité avec du chlorure de plomb. Les solutions de chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique concentré, ne précipitent pas par l'acide sulfhydrique.

Phosphures de plomb

1461. L. Pelletier a obtenu un phosphure de plomb cassant, ayant la couleur du métal et se laissant couper comme lui, au couteau, en projetant du phosphore sur du plomb fondu. Mais la composition de ce corps est incertaine à cause de la facilité avec laquelle il se décompose; au rouge, tout le phosphore est chassé ; c'est pour cela que le phosphate de plomb, qui ne se réduit par le charbon qu'à une température élevée, donne du plomb à peu près pur.

L'hydrogène phosphoré donne un précipité brun de phosphure dans une solution d'acétate de plomb ; l'action du phosphore sur les sels de plomb produit également un phosphure. Mais on ne peut fondre ces composés sans chasser la majeure partie du phosphore.

Arséniures de Plomb

1462. On peut combiner à chaud l'arsenic avec le plomb; l'arseniure de plomb est moins facilement décomposable par la chaleur que le

phosphure, il ne perd entièrement son arsenic qu'au rouge blanc. Un produit contenant 20 p. 100 d'arsenic prend une texture lamelleuse et devient très-cassant.

La grenaille de plomb (plomb de chasse) contient 1 à 2 millièmes d'arsenic. Cette petite quantité d'arsenic suffit pour lui communiquer la propriété de se granuler, sous forme de gouttes, quand on le fait couler de très-haut.

PRINCIPAUX SELS DE PLOMB

Sulfate de Plomb, PbO,SO^3

1463. **Préparation et propriétés.** — On l'obtient dans les teintureries, comme produit secondaire de la préparation de l'acétate d'alumine employé comme mordant, en décomposant l'alun ou le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb. Le sulfate de plomb insoluble se précipite sous forme de poudre blanche très-lourde. Toute dissolution de sel de plomb traitée par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble donne du sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb est anhydre, il est insoluble dans l'eau, aussi est-ce sous cette forme que l'on dose souvent le plomb; toutefois, les acides le dissolvent le plus souvent en le décomposant; il en est de même des sels ammoniacaux.

Ainsi l'acide chlorhydrique le dissout d'autant plus qu'il est plus concentré, comme le montre le tableau suivant :

1 partie de sulfate de plomb	se dissout dans	682 p.	d'acide à	10,6 p.	100
—	—	106	—	22	—
—	—	47,3	—	27,5	—
—	—	35	—	31	—

La dissolution donne un dépôt de chlorure de plomb quand on l'étend d'eau.

Au delà d'un certain degré, l'acide azotique semble dissoudre d'autant moins de sulfate de plomb qu'il est plus concentré; mais en réalité le sulfate de plomb se transforme en azotate qu'on peut faire cristalliser par évaporation, et la transformation est presque complète avec de l'acide concentré, dans lequel l'azotate de plomb est complètement insoluble. Ainsi

1 partie de sulfate de plomb	se dissout dans	303 p	d'acide à	11,55 p.	100
—	—	127	—	34	—
—	—	10,282	—	60	—

L'acide sulfurique concentré dissout facilement le sulfate de plomb, surtout à chaud (6 p. 100), et l'abandonne en lamelles cristallines par refroidissement. Le sulfate de plomb se précipite quand on l'étend de beaucoup d'eau.

1 partie de sulfate de plomb se dissout dans	480 p.	d'acide de densité	1,724
—	—	86	—	1,791
—	—	46	—	1,885

De tous les sels ammoniacaux, c'est surtout l'acétate et le tartrate qui en dissolvent le plus. L'acétate et l'azotate de baryte le transforment en acétate ou azotate de plomb et sulfate de barium.

Le sulfate de plomb est difficilement décomposé par la chaleur; cette propriété le distingue des sulfates métalliques ordinaires et le rapproche des sulfates lourds et insolubles de strontiane et de baryte. Nous avons indiqué avec détails l'action remarquable que le charbon exerce sur lui (696).

1464. **Usages.** — On utilise cette matière dans la fabrication des papiers peints, du papier vélin, du vernis des cartes dites porcelaine ; il peut servir dans l'épuration des gaz de l'éclairage ; il réagit en effet sur le sulfhydrate d'ammoniaque, en donnant du sulfure noir de plomb et du sulfate d'ammoniaque.

On peut régénérer le plomb du sulfate en le traitant par le zinc en présence de l'eau et de 1/10 de sel marin ; il se forme du plomb métallique et du sulfate de zinc, que l'on enlève par des lavages à l'eau.

Azotate de plomb, PbO,AzO^5

1465. **Préparation et propriétés.** — On prépare ce sel en dissolvant à chaud du plomb dans de l'acide azotique étendu de 2 ou 3 fois son volume d'eau. Par refroidissement, la liqueur laisse déposer des cristaux octaédriques réguliers, transparents si la liqueur est fortement acide, très-souvent blancs et opaques quand elle est neutre. On peut aussi le préparer avec l'oxyde ou le carbonate.

La densité de ces cristaux est d'environ 4,3, ils se dissolvent dans 2 fois leur poids d'eau à 17°,5 et dans les 7/10 à 100° ; l'acide azotique concentré précipite totalement le sel de ses dissolutions.

La chaleur le décompose en acide hypoazotique, oxygène et oxyde de plomb (134). L'amadou et les mèches qui en sont imprégnées brûlent par cette raison avec la plus grande facilité.

1466. **Azotates basiques.** — L'azotate de plomb peut se combiner à l'oxyde de plomb, pour former des sels basiques ; le mieux connu est l'azotate bibasique de plomb, $2PbO,AzO^5,HO$, que l'on obtient en faisant bouillir une dissolution d'azotate de plomb avec de l'oxyde de plomb ou mieux de carbonate ; par refroidissement, il se dépose en écailles nacrées très-peu solubles dans l'eau froide.

Ce sel est assez peu soluble pour servir de réactif à l'acide azotique. Il suffit, en effet, de mélanger une dissolution d'azotate de potasse à 1 p. 100, avec de l'acétate bi-plombique, pour obtenir un précipité d'azotate bibasique. Cette réaction peut également servir à préparer un azotate tribasique, si l'on substitue à l'acétate bibasique l'acétate tribasique de plomb. L'azotate tribasique se redissout dans un excès d'acétate de plomb, d'où l'alcool le précipite à l'état cristallin ; on peut aussi l'obtenir par dissolution à chaud et refroidissement, en petits prismes durs et brillants.

1467. **Hypoazotates et azotites de plomb.** — En faisant digérer à 70° une dissolution très-étendue contenant 100 parties d'azotate de plomb, avec 63 parties de plomb en lames (équivalents égaux), on voit la liqueur se colorer peu à peu, sans qu'il se dégage aucun gaz, et le plomb se dissoudre en totalité. Par refroidissement, il se dépose des lamelles cristallines jaunes, brillantes, très-peu solubles, dont la composition est représentée par la formule $2PbO,AzO^4,HO$: on doit considérer ce sel comme une combinaison d'azotite et d'azotate basiques à équivalents égaux :

$$2[(2PbO(AzO^4,HO)] = 2PbO,AzO^5,HO + 2PbO,AzO^5,HO$$

d'après la manière dont il se comporte en présence des alcalis (Chevreul, Péligot).

Lorsqu'on augmente la quantité de plomb indiquée plus haut et qu'on opère à l'ébullition, il se produit un dégagement de bioxyde d'azote et et un sel plus basique

$$3PbO,AzO^4 + 3HO$$

qui se dépose en prismes d'un jaune rouge solubles dans 34 parties d'eau bouillante et dans 1,250 parties d'eau froide (Péligot).

On obtient plus sûrement ce sel en faisant bouillir le précédent avec une quantité convenable d'oxyde de plomb, car l'azotate neutre de plomb, par une ébullition prolongée avec un excès de plomb métallique, donne aussi des cristaux roses d'azotite quadribasique de

plomb, $4PbO,AzO^5,HO$, de telle sorte que les 3 sels, jaune, jaune rouge et rose, peuvent se former simultanément, si l'on opère sans prendre les précautions indiquées plus haut.

L'acide carbonique transforme l'azotite quadribasique en carbonate de plomb et en azotite neutre, PbO,AzO^5, soluble dans l'eau, que l'on peut obtenir en cristaux par l'évaporation dans le vide (Chevreul, Péligot).

Phosphates de plomb

Le métaphosphate et le pyrophosphate de soude, traités par les sels de plomb, donnent un précipité blanc de métaphosphate ou de pyrophosphate de plomb. Le pyrophosphate desséché à 100° retient un équivalent d'eau; bouilli avec un excès de pyrophosphate de soude, il donne un sel double (PbO,NaO,PhO^5), d'après Gerhardt.

1468. **Phosphates ordinaires.** — Le phosphate de soude ordinaire, versé dans une solution neutre d'acétate de plomb, donne un précipité blanc de phosphate tribasique. La liqueur devient acide. Mais si l'on fait bouillir le mélange des solutions de phosphate de soude ordinaire et de chlorure de plomb, il se forme un précipité blanc de phosphate $(2PbO,HO,PhO^5)+Aq$ correspondant au phosphate de soude. Le phosphate de plomb est fusible et cristallise d'une manière très-nette quand il se solidifie. Ce caractère sert à caractériser le phosphate de plomb et partant l'acide phosphorique, dans les essais au chalumeau; on fond sur un charbon et dans la flamme oxydante un peu de ce sel, on obtient ainsi un globule qui se solidifie en un polyèdre bien déterminé.

En chauffant le pyrophosphate de plomb avec de l'eau vers 200°, on obtient de petites aiguilles de phosphate ordinaire $2PbO,HO,PhO^5$ (H^i. Debray).

1469. **Chlorophosphates et Nitrophosphates.** — Gerhardt a obtenu des combinaisons de phosphate de plomb ordinaire avec le chlorure et l'azotate de plomb, en faisant bouillir du phosphate de soude avec une dissolution de ces sels de plomb en grand excès. Ces composés ont pour formule :

$$PbCl+(2PbO,HO)PhO^5 \quad \text{et} \quad PbO,AzO^5+3PbO,PhO^5.$$

Le nitrophosphate de plomb se dissout dans l'acide azotique étendu et se dépose de sa dissolution en cristaux.

On obtient encore des nitrophosphates de plomb cristallisés, en mettant une lame de plomb dans une solution nitrique de phosphate de

plomb (Damour), ou en chauffant du pyrophosphate de plomb avec une solution de nitrate de plomb vers 200° (H^i Debray).

Le chlorophosphate de plomb de Gerhardt n'est pas le seul que l'on connaisse. Il en existe un dans la nature (pyromorphite), qui a pour composition $PbCl + 3(3PbO,PhO^5)$. Il correspond à l'apatite, dont il a la forme cristalline; on peut d'ailleurs le reproduire par les mêmes procédés. Sa densité est 6,95.

D'après Heintz, le mélange de solutions bouillantes de chlorure de plomb et de phosphate de soude, donnerait naissance à deux chlorophosphates $PbCl + 3(3PbO,PhO^5) + HO$ et $PbCl + 2(3PbO,PhO^5)$. Le premier se formant dans un excès de phosphate de soude, le second dans un excès de sel de plomb.

Arséniates de plomb

1470. Quand on verse une solution d'arséniate ordinaire de soude dans une autre solution d'acétate de plomb, on obtient un précipité blanc d'arséniate tribasique de plomb, il reste alors de l'acide acétique libre dans la liqueur. C'est un précipité blanc insoluble dans l'eau, soluble comme les phosphates dans les acides azotique et chlorhydrique; fusible au rouge, sans décomposition en un vert jaunâtre.

L'arséniate de plomb, combiné au chlorure de plomb, existe dans la nature. C'est la *mimétèse*, qui cristallise en prismes hexagonaux comme la pyromorphite ou l'apatite dont elle a d'ailleurs la composition $PbCl + 3(3PbO,AsO^5)$.

Carbonate de Plomb

1471. Le carbonate de plomb PbO,CO^2 existe dans la nature. On le trouve en cristaux transparents, incolores, très-réfringents, de même forme que les cristaux d'arragonite (983); celui que l'on obtient en précipitant un sel de plomb par un carbonate alcalin a la même composition, mais il est pulvérulent et amorphe. Le carbonate de plomb du commerce, connu sous le nom de *céruse*, *blanc de plomb*, *blanc d'argent*, est un carbonate basique de plomb, de composition variable, mais ordinairement comprise entre les deux formules $PbO,HO + 2(PbO,CO^2)$, et $PbO,HO + 3(PbO,CO^2)$. Tous ces carbonates se décomposent facilement par la chaleur, en dégageant leur acide carbonique, il reste de l'oxyde jaune de plomb; ils sont insolubles dans l'eau, mais l'eau chargée d'acide carbonique en dissout une petite quantité. Bouillis avec de la soude,

ils lui cèdent leur acide carbonique et donnent de l'oxyde de plomb en cristaux de couleur rouge.

1472. **Usages de la céruse.** — La céruse est employée dans la peinture, parce qu'elle fournit une couleur d'un blanc très-pur et très-opaque. Il suffit d'une faible épaisseur de peinture à la céruse pour masquer complétement la couleur de l'objet recouvert ; c'est ce que l'on entend lorsqu'on dit que la céruse *couvre* beaucoup. Le blanc de zinc ne présente pas cette propriété au même degré. La céruse enlève, en outre, à l'huile, sa couleur jaunâtre ; aussi la mélange-t-on à presque toutes les substances employées dans la peinture à l'huile. Mais elle a l'inconvénient de tous les sels de plomb, elle noircit sous l'influence de l'acide sulfhydrique ; sa préparation et son maniement nécessitent de grandes précautions, soigneusement prises dans les usines actuelles, car l'absorption des poussières plombifères produit des accidents graves, connus sous le nom de *coliques de plomb*.

1473. **Préparation industrielle de la céruse.** — On prépare actuellement la céruse par trois procédés bien différents par le mode d'opérer, quoique des réactions semblables se produisent dans tous les trois.

1° *Procédé de Clichy.* — On fait arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'acétate tribasique de plomb ; il se produit de la céruse qui se précipite dans une liqueur ne contenant plus que de l'acétate neutre de plomb ; on lave le carbonate et on le sèche à basse température ; cette dissolution, mise en digestion avec de la litharge, reproduit de l'acétate tribasique de plomb, qui sert à une nouvelle opération.

L'acétate neutre de plomb n'est donc qu'un intermédiaire qui permet de transformer facilement la litharge en carbonate de plomb ; aussi ne s'en perd-il dans l'opération que la petite quantité retenue par la céruse ou contenue dans les eaux de lavage. Ce remarquable procédé a été imaginé par Thénard et mis en œuvre par Roard à l'usine de Clichy ; à l'origine, l'acide carbonique était produit par la combustion du charbon ; mais aujourd'hui, d'après les indications de M. Dumas, on le prépare par la calcination de la craie, qui donne en même temps un résidu utilisable de chaux grasse.

2° *Procédé anglais.* — On mélange, dans des auges en schiste, de la litharge broyée avec 1 p. 100 d'acétate de plomb dissous ; on y fait passer un courant d'acide carbonique provenant de la combustion du coke ou de la calcination de la craie, en agitant le mélange pour faciliter la réaction. Ce procédé ne diffère du précédent qu'en ce que, les

réactions qu'on produit séparément à Clichy pour transformer l'acétate neutre en acétate tribasique et celui-ci en céruse et acétate neutre par l'acide carbonique, se produisent ici simultanément.

3° *Procédé hollandais.* — On donne ce nom à un procédé qui nous est venu de la Hollande et qu'on suit aujourd'hui dans beaucoup de pays. On introduit des lames de plomb contournées en spirale ou des grilles de ce métal dans des pots présentant un rebord sur lequel repose le plomb; le fond du vase est recouvert de vinaigre de mauvaise qualité (fig. 162).

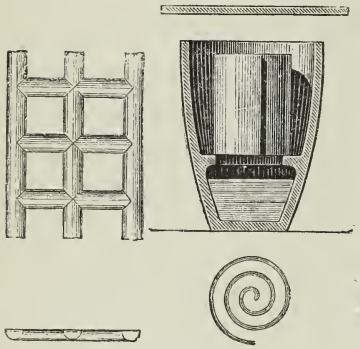


Fig. 162.

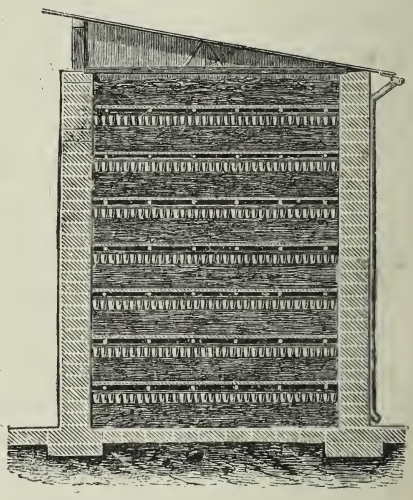


Fig. 163.

Les pots ainsi disposés sont placés par étages dans une fosse (fig. 163), où on les fait reposer sur des couches alternatives de fumier de cheval, en ayant soin de ménager la circulation de l'air dans la masse. On opère ainsi sur 9 à 10,000 kilogrammes de plomb, à la fois. Au bout de trente à trente-cinq jours, le plomb se trouve en partie transformé en carbonate; on le détache facilement du métal et on le réduit en poudre. Voici la théorie de cette opération. La fermentation du fumier développe de la chaleur, en même temps qu'elle produit de l'acide carbonique; la chaleur a pour effet de volatiliser de l'acide acétique, de sorte que les lames de plomb, soumises à la double influence de l'air et de la vapeur acide, se recouvrent d'acétate neutre et d'acétate tribasique, que l'acide carbonique transforme progressivement en céruse.

La céruse obtenue par le procédé hollandais est moins blanche que la céruse de Clichy, parce qu'elle contient souvent une trace de sulfure de

plomb, par suite du dégagement de gaz sulfhydrique qui s'opère dans la fermentation du fumier; mais, pour cette raison, elle est plus opaque et *couvre* mieux.

Borates de plomb

1474. Lorsqu'on précipite une solution bouillante d'azotate de plomb par un excès de borax, on obtient un précipité blanc de sesquiborate $2PbO,HO,3BoO^3+3HO$; ce sel mis en digestion avec l'ammoniaque concentrée, se transforme en une poudre cristalline pesante, soluble dans l'acide azotique et l'acide acétique étendu de borate neutre hydraté PbO,BoO^3+Aq. Au contact d'une dissolution d'acide borique, les sels précédents se transforment en biborate $PbO,HO,2BoO^3+Aq$.

L'eau froide et surtout l'eau bouillante décomposent ces sels en leur enlevant de l'acide borique; H. Rose a décrit un grand nombre de borates basiques, qui ne sont probablement que des mélanges analogues à ceux que fournit l'azotate de bismuth dans les mêmes circonstances, quand on n'atteint pas le ferme de la décomposition finale.

Tous ces borates perdent leur eau d'hydratation quand on les chauffe, et fondent à une température plus ou moins élevée. Faraday, qui a étudié avec soin ces borates anhydres, a constaté que le borate neutre (PbO,BoO^3) constitue un verre jaune, très-dense ($D=6,4$), qui se ramollit dans l'huile bouillante. Il peut fondre dans un tube de verre. Le biborate est plus dur et moins coloré; le triborate a la dureté du flint et une réfringence plus considérable.

Hérapath a fait connaître un nitro et un chloroborate de plomb (analogues au nitro et au chlorophosphate de plomb). On obtient le nitrophosphate en dissolvant dans l'acide nitrique un borate de plomb; par une concentration convenable, il se dépose des cristaux brillants qui perdent leur eau de cristallisation à 120° en devenant opaques. Leur composition est représentée par la formule PbO,AzO^5+PbO,BoO^3+HO. Le chloroborate ($PbCl+PbO,BoO^3+HO$) s'obtient en mélangeant des solutions bouillantes et concentrées de borax et de chlorure de plomb, en aiguilles microscopiques que l'eau bouillante décompose.

Silicates de plomb

1475. La silice se combine facilement à l'oxyde de plomb, en donnant des verres colorés et très-fusibles quand ils contiennent beaucoup de

litharge; incolores et durs quand ils contiennent un excès de silice. Ces silicates entrent dans la composition du cristal, du strass, du flint-glass; ils constituent la couverte des faïences et des poteries communes. Nous étudierons ces produits ainsi que les borosilicates, dans le chapitre consacré aux verres et aux poteries.

Chromates de plomb

1476. On trouve dans la nature du chromate basique de plomb $2PbO,CrO^3$ (plomb rouge) en cristaux rouge-orangé. C'est en étudiant ce minéral que Vauquelin découvrit le chrome; le chromate neutre artificiel obtenu en précipitant le chromate neutre de potasse par l'acétate de plomb est une poudre orangée. C'est la belle couleur jaune employée en peinture (jaune de chrome). On emploie aussi dans la peinture à l'huile et dans la fabrication des toiles et des papiers peints un chromate bibasique de plomb d'une couleur qui se rapproche de celle du cinabre. On l'obtient en faisant bouillir dans l'eau 15 parties de chromate jaune de plomb avec deux parties de chaux caustique, préalablement délitée. Il se forme du chromate de chaux soluble et du chromate bibasique de plomb, que l'on calcine dans un creuset jusqu'à ce qu'il ait pris une nuance écarlate.

RÉACTIONS DES SELS DE PLOMB

1477. Les sels de plomb, dont l'acide n'est pas coloré, sont toujours incolores, ils sont lourds ; leur saveur est sucrée et astringente. Leurs dissolutions présentent les caractères suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc d'hydrate de plomb, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de plomb, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir. Les sels de plomb dissous dans une grande quantité d'acide chlorhydrique, ne précipitent pas ou précipitent en rouge (1460). Il faut les étendre de beaucoup d'eau pour obtenir le précipité noir de sulfure de plomb. Cette réaction n'est masquée, dans aucun cas, par la présence des matières organiques.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de plomb, très-peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, le tartrate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique. On le distingue facilement du sulfate de baryte, au moyen de l'acide sulfhydrique qui le noircit instantanément.

Acide chlorhydrique. — Précipité blanc de chlorure de plomb, dans les dissolutions concentrées. Ce précipité blanc est soluble dans l'eau bouillante ; par refroidissement, il cristallise en paillettes nacrées.

Iodure de potassium. — Précipité jaune d'iodure de plomb, soluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse neutre. — Précipité jaune de chromate de plomb, qui devient rougeâtre au contact des alcalis en se transformant en chromate basique.

Le fer et le zinc précipitent le plomb de ses dissolutions métalliques.

Les sels insolubles de plomb sont en général solubles dans l'acide azotique étendu ou dans une solution chaude de chlorhydrate d'ammoniaque : ils sont tous décomposables par l'hydrogène sulfuré qui donne, avec eux, du sulfure de plomb noir. On les reconnaît d'ailleurs très-facilement au chalumeau. Chauffés sur du charbon avec du carbonate de soude ou du cyanure de potassium, ils donnent un globule de plomb métallique s'aplatissant sous le marteau, le charbon se recouvre en outre d'un enduit jaune caractéristique d'oxyde de plomb. Cette réaction se produit avec tous les composés du plomb.

ALLIAGES

Le plomb s'allie facilement à la plupart des métaux, mais il donne peu d'alliages importants.

1478. **Alliages de plomb et de potassium ou de sodium.** — Ces alliages, qui servent à préparer les composés organométalliques du plomb, peuvent se préparer en projetant avec précaution le métal alcalin dans du plomb fondu ; mais on peut aussi les obtenir en fondant de la litharge avec un bitartrate alcalin (100 parties de litharge avec 60 de bitartrate). L'alliage à 25 p. 100 de potassium est cassant ; sa cassure est grenue ; celui du sodium est malléable. Ces alliages s'oxydent facilement à l'air et décomposent l'eau à la température ordinaire.

1479. **Alliages de plomb et de zinc.** — Un peu de zinc communique de la dureté au plomb et le rend susceptible de poli, sans nuire à sa

malléabilité. Un alliage formé de poids égaux de plomb, de zinc et de bismuth fond dans l'eau bouillante.

1480. **Plomb et antimoine.** — Nous en avons déjà parlé au chapitre de l'antimoine. Les caractères d'imprimerie ne contiennent généralement pas plus de 20 p. 100 d'antimoine et le reste de plomb ; l'alliage des clichés n'en renferme que 14 p. 100. On peut donner de la ténacité à ces alliages, en même temps qu'un grain plus fin, en y ajoutant 8 à 10 cent. d'étain.

La densité des alliages d'antimoine et d'étain a été étudiée par M. Riche; elle est égale à la densité théorique, soit 10,04 pour l'alliage Sb^2Pb^5, elle est plus forte si la proportion de plomb augmente, et plus faible que la densité calculée si c'est l'antimoine qui augmente.

1481. **Plomb et étain.** — Le plomb et l'étain s'allient en toutes proportions. Ces alliages sont tous plus fusibles que l'étain, plus blancs et plus durs que ce métal. Le plus dur est $PbSn^5$, qui fond à 194°. Ces alliages s'oxydent très-facilement quand on les chauffe à l'air ; un alliage contenant 1 partie d'étain avec 4 ou 5 parties de plomb brûle comme de l'amadou. Le produit de la combustion de tels alliages est la potée d'étain (1285).

Voici le tableau des alliages les plus usuels du plomb et de l'étain :

	Plomb.	Étain.
Soudure des plombiers.	66	33
— ferblantiers.	50	50
Alliage pour vaisselle et robinets.	8	92
— flambeaux.	20	80

Les alliages d'étain et de plomb, qui ne contiennent pas plus de 5 p. 100 de ce dernier métal, ne cèdent rien à l'acide acétique ; à 10 p. 100 la dissolution du plomb est sensible.

CHAPITRE XXIII

CUIVRE

CUIVRE, Cu=31,75.

1482. **Préparation du cuivre pur.** — Le cuivre du commerce est rarement pur; il contient le plus souvent des traces de fer, d'étain, d'antimoine, de plomb et même d'argent. On obtient du cuivre chimiquement pur en précipitant ce métal d'une dissolution de sulfate de cuivre bien pur par des lames de fer décapées. On décante ensuite la liqueur et l'on fait digérer le cuivre avec de l'acide chlorhydrique, pour enlever le fer; on lave et, après avoir séché le métal, on le fond avec du borax mélangé d'un peu d'oxyde de cuivre, qui sert à enlever la dernière trace de fer ou d'autre métal qui aurait pu rester dans le cuivre. On obtient au rouge vif un culot recouvert d'une scorie vitreuse, colorée en rouge foncé par du sous-oxyde de cuivre.

La réduction de l'oxyde par l'hydrogène donne aussi du cuivre divisé bien pur; le tube de verre dans lequel on effectue cette réduction se recouvre souvent d'une mince couche de cuivre transparente, qui laisse passer une lumière verte analogue à celle de l'or.

1483. **Propriétés physiques.** — Le cuivre possède une belle couleur rouge particulière ; il a une odeur et une saveur sensibles et désagréables; son odeur s'exalte surtout par le frottement. C'est un des métaux les plus malléables (543) : il peut s'étirer en fils très-fins doués d'une grande ténacité (545). Sa densité varie entre 8,85 et 8,952, selon qu'il a été fondu ou travaillé. Il fond vers 1150°, et se vaporise très-lentement en colorant en vert la flamme du foyer. Toutefois, la quantité de matière ainsi volatilisée est assez minime pour qu' on puisse admettr dans les applications que le cuivre est un métal fixe; en effet, en chauffant ce métal dans un four à porcelaine, pendant un temps très-

long, Berthier a constaté qu'il avait seulement perdu 1/2 pour 100 de son poids.

On obtient le cuivre cristallisé en cubes, en décomposant par un courant peu intense une solution étendue de sulfate de cuivre, ou même en y plongeant un morceau de bois ou un bâton de phosphore qui réduisent lentement l'oxyde de cuivre.

1484. **Action des métalloïdes.** — Exposé au contact de l'air humide, le cuivre se recouvre d'une couche superficielle d'hydrocarbonate de cuivre vert, qui le protége contre l'oxydation ultérieure; cette matière, qu'on désigne sous le nom de *vert-de-gris* [1], constitue la patine des statues anciennes et d'objets d'arts en cuivre ou en alliages riches en cuivre, qui ont subi l'action du temps.

Le cuivre, chauffé à l'air, brûle avec une extrême facilité et à une température assez basse, en donnant de l'oxyde noir de cuivre, si l'oxygène est en excès, et du sous-oxyde rouge dans le cas contraire; on comprend alors que si l'on chauffe une barre de cuivre, elle se recouvre d'abord d'une couche rougeâtre de sous-oxyde, qui s'en détache par le choc sous forme d'écailles (battitures de cuivre), tandis que si l'on continue à chauffer, on obtient du protoxyde noir de cuivre.

La plupart des métalloïdes se combinent directement au cuivre, excepté l'azote, l'hydrogène et le carbone.

1485. **Action des acides et de l'ammoniaque.** — Le cuivre ne décompose pas l'eau à froid, en présence des acides, ni à une température élevée. On connaît l'action de l'acide azotique sur ce métal (135); l'acide sulfurique l'attaque à chaud, en donnant de l'acide sulfureux et du sulfate de cuivre; l'acide chlorhydrique l'attaque à peine, même à chaud, à moins que l'on n'opère dans des vases de platine.

Sous l'influence des acides les plus faibles, le cuivre absorbe rapidement l'oxygène de l'air. On prépare le sulfate et l'acétate de cuivre en exposant à l'air des lames de cuivre recouvertes d'acide sulfurique ou de vinaigre. Les corps gras acides déterminent aussi une oxydation rapide du cuivre (bougeoirs, chandeliers en alliages riches en cuivre).

Comme tous les sels de cuivre sont vénéneux, on comprend le danger que présente la conservation dans des vases de cuivre, au contact de l'air, des aliments qu'on y a préparés [2].

[1] On donne aussi le nom de *vert-de-gris* à un acétate basique de cuivre.

[2] L'absorption journalière des composés même insolubles du cuivre finit par produire un empoisonnement. On emploie ordinairement comme contre-poison du cuivre le fer réduit par l'hydrogène, qui ramène le cuivre dissous à l'état de métal, non

Le cuivre humecté d'ammoniaque absorbe l'oxygène de l'air en produisant de l'oxyde de cuivre et de l'azotite d'ammoniaque qui se dissolvent dans l'excès d'ammoniaque employée et donnent une liqueur bleue, douée de la singulière propriété de dissoudre le coton (cellulose). On peut faire l'expérience en introduisant dans de grands flacons de 12 à 15 litres, 15 à 20 grammes de cuivre et 60 à 80 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. Bientôt le flacon s'échauffe et se remplit d'épaisses fumées d'azotite d'ammoniaque; la réaction terminée, il ne reste plus que l'azote dans l'atmosphère du flacon. L'ammoniaque saturée d'un sel ammoniacal produit plus rapidement encore la dissolution du cuivre dans ces circonstances. Dans cette réaction, il se forme un équivalent d'acide azoteux contre 12 équivalents d'oxyde de cuivre. En d'autres termes, la quantité d'oxygène qui se porte sur le cuivre est double de celle qui se porte sur l'ammoniaque :

$$AzH^3 + 6O = AzO^3 + 3HO.$$

Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur des fils de cuivre légèrement rougis dans un tube de porcelaine, l'ammoniaque est décomposée en azote et hydrogène, et le cuivre, sans changer de poids, devient blanchâtre et extrêmement cassant.

OXYDES DE CUIVRE.

1486. Les mieux connus sont le sous-oxyde Cu^2O et le protoxyde CuO. L'hydrate de ce dernier, CuO,HO, traité par l'eau oxygénée, se transforme en bioxyde, CuO^2. Les hypochlorites alcalins donnent avec ce corps une dissolution rouge peu stable, qui paraît contenir un acide du cuivre (CuO^3?).

Enfin lorsqu'on verse dans du sulfate de cuivre refroidi une solution alcaline de protoxyde d'étain, sans employer celle-ci en excès, il se forme un précipité vert très-altérable, qu'on lave dans l'hydrogène d'abord à l'eau pure, puis à l'eau ammoniacale et qui paraît être un oxyde Cu^4O. L'acide chlorhydrique le dédouble en $CuCl$ et cuivre métallique. On n'a pu jusqu'ici l'obtenir exempt d'étain. L'argent possède un oxyde correspondant.

toxique, ou bien le blanc d'œuf délayé dans de l'eau; l'albumine donnant, avec l'oxyde de cuivre, un composé insoluble.

Sous-oxyde, Cu^2O.

1487. **Préparation et propriétés.** — On le trouve à l'état natif, en octaèdres rouges transparents, ou en masses d'un brun rouge (cuivre oxydé rouge). On l'obtient en calcinant fortement un mélange de 100 parties de sulfate de cuivre, de 28 parties de carbonate de soude et de 25 parties de limaille de cuivre divisée. La masse fondue est lavée, pour enlever le sulfate de soude formé ; il reste une poudre rouge insoluble de sous-oxyde de cuivre.

On obtient un produit d'une grande beauté en faisant bouillir une dissolution d'acétate de cuivre avec du sucre. Il se précipite bientôt de petits cristaux octaédriques de sous-oxyde, par suite de la réduction opérée par le sucre.

On connaît un hydrate de cet oxyde, $4Cu^2O+HO$, que l'on obtient en traitant le sous-chlorure de cuivre par la potasse.

Sous l'influence de la plupart des acides étendus, le sous-oxyde se décompose en cuivre métallique et en oxyde, CuO, qui se combine à l'acide. Il se dissout dans les verres et les colore en rouge-sang. C'est là son principal usage.

Oxyde de cuivre, CuO.

1488. **Préparation et propriétés.** — On le prépare en calcinant de l'azotate de cuivre, ou en grillant à l'air de la tournure de cuivre ou du cuivre divisé obtenu par précipitation. Ainsi obtenu, il constitue une poudre noire employée dans l'analyse des matières organiques, parce qu'il leur cède facilement son oxygène à une température peu élevée.

Au rouge vif, il perd de l'oxygène et entre en fusion. D'après MM. Favre et Maumené, il resterait un produit bien défini ayant pour formule $(Cu^2O)^2,CuO$, capable d'absorber de l'oxygène à une plus basse température. L'oxyde CuO fondu au rouge naissant avec 4 ou 5 fois son poids de potasse dans un creuset d'argent, cristallise en tétraèdres réguliers? (Becquerel). On l'a trouvé depuis cristallisé en prismes droits rhomboïdaux, dans une cavité d'un fourneau de Freyberg.

On l'obtient à l'état d'hydrate bleu (CuO,HO), en versant à froid une dissolution de potasse dans un sel de cuivre. A l'ébullition, cet hydrate perd son eau et devient brun noir. Cet hydrate se produit également lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à une dissolution faiblement ammo-

niacale d'azotate de cuivre ou d'azotite, obtenue par l'action simultanée de l'oxygène et de l'ammoniaque sur le cuivre. On obtient ainsi un oxyde cristallin d'une belle couleur bleue turquoise (Péligot).

L'hydrate de cuivre est soluble dans l'ammoniaque concentrée, et donne une liqueur bleue qui constitue le meilleur dissolvant de la cellulose. MM. Malagutti et Sarzeau ont obtenu de beaux octaèdres bleus d'un oxyde ammoniacal de cuivre, $CuO,2AzH^3+2HO$, en traitant le chromate de cuivre en solution aqueuse par l'ammoniaque. L'évaporation de cette liqueur donne d'abord du chromate, et l'eau-mère évaporée dans une atmosphère d'ammoniaque, donne l'oxyde ammoniacal. C'est une matière déliquescente qui se décompose à l'air à la température ordinaire. Si on la chauffe elle prend feu en un point, l'incandescence se propage de proche en proche en donnant un résidu vermiculaire contenant du cuivre. L'oxyde de cuivre CuO sert à colorer le verre en vert.

CHLORURES DE CUIVRE.

On connaît un sous-chlorure de cuivre Cu^2Cl et un protochlorure CuCl. On les obtient par l'action directe du chlore sur le métal légèrement chauffé. Le sous-chlorure est le plus stable ; le chlorure se décompose facilement au rouge, en chlore gazeux et en sous-chlorure fusible au rouge et peu volatil.

Sous-chlorure Cu^2Cl.

1489. **Préparation et propriétés.** — On le prépare ordinairement, en chauffant du cuivre avec un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'acide azotique. Le cuivre et l'acide chlorhydrique doivent être en grand excès. L'eau régale transforme d'abord une portion du cuivre en protochlorure CuCl, que l'excès de cuivre ramène peu à peu en sous-chlorure soluble dans l'acide chlorhydrique. La liqueur d'abord brune, se décolore peu à peu et elle laisse déposer par refroidissement, des octaèdres réguliers de sous-chlorure plus soluble à chaud qu'à froid dans l'acide chlorhydrique. En versant dans une grande quantité d'eau froide cette solution incolore, on en précipite le sous-chlorure sous forme de poudre blanche cristalline, très-blanche, qu'on lave rapidement à l'eau bouillie et que l'on ne conserve qu'à l'abri de la lumière ; car il noircit comme le chlorure d'argent quand on l'expose aux rayons du soleil.

Péan de Saint-Gilles obtient le sous-chlorure de cuivre en versant un sulfite alcalin dans une dissolution de chlorure de cuivre, jusqu'à ce que la liqueur soit complétement décolorée.

Ce chlorure, insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'ammoniaque et donne une liqueur incolore qui bleuit rapidement au contact de l'air, en absorbant l'oxygène[1]. Ce réactif est employé dans l'analyse des gaz pour le dosage de l'oxygène; il absorbe également l'oxyde de carbone et l'acétylène C^4H^2. Il en est de même des dissolutions de sous-chlorure dans l'acide chlorhydrique ou dans le sel marin, qui sont incolores quand on les prépare à l'abri du contact de l'air. Lorsqu'on fait passer un courant d'oxyde de carbone dans l'une ou l'autre de ces solutions concentrées, il se produit des paillettes nacrées et brillantes d'une combinaison très-peu stable de sous-chlorure et d'oxyde de carbone, ayant probablement pour composition Cu^2Cl,CO,HO.

Le sous-chlorure de cuivre se combine facilement aux chlorures alcalins, d'ammonium et de barium, avec lesquels il donne des combinaisons cristallisées en cubes ou en tétraèdres qui répondent à la formule $RCl+Cu^2Cl$. La combinaison avec le sel marin est déliquescente, on l'obtient en saturant une dissolution concentrée de chlorure de sodium, de chlorure cuivreux et en évaporant dans le vide. L'eau décompose tous ces sels doubles et en précipite le sous-chlorure.

Le sous-chlorure de cuivre s'unit en plusieurs proportions au gaz ammoniac. M. Dehérain a décrit les composés $(2Cu^2Cl,AzH^3)$, (Cu^2Cl,AzH^3) et $CuCl,2AzH^3$. Ce dernier est peu stable. Dissous dans l'ammoniaque liquide, il donne naissance au composé $2Cu^2Cl,AzH^3,2HO$.

Chlorure CuCl.

1490. **Préparation et propriétés.** — On dissout de l'oxyde ou du carbonate de cuivre dans de l'acide chlorhydrique ; on obtient par concentration et refroidissement des cristaux verdâtres et déliquescents de chlorure hydraté $CuCl+2HO$. Sa dissolution concentrée est verte, étendue elle est bleue. Sa dissolution chlorhydrique est brune. A 200°, il perd son eau et se transforme en une masse jaunâtre de chlorure anhydre CuCl. Au-dessous du rouge il perd la moitié de son chlore.

Le chlorure de cuivre est très-soluble dans l'alcool; il cède facile-

[1] D'après M. Dehérain, il se produirait dans cette circonstance le composé

$$(2CuCl,CuO)2AzH^3,3HO.$$

ment la moitié de son chlore, au mercure par exemple, qu'il transforme en sous-chlorure et même à l'argent; l'éther, le sucre le réduisent surtout sous l'influence de la lumière.

1491. **Combinaisons du chlorure de cuivre.** — Le chlorure de cuivre donne avec le gaz ammoniac quatre combinaisons bien définies :

$$2CuCl,AzH^3 \quad CuCl,AzH^3 \quad CuCl,2AzH^3 \quad \text{et} \quad CuCl,3AzH^3 \text{ (Dehérain).}$$

il se combine aussi aux chlorures alcalins, avec lesquels il donne des composés de la forme

$$RCl,CuCl+Aq.$$

1492. **Oxychlorures.** — Le chlorure de cuivre peut se combiner au protoxyde en plusieurs proportions. Le composé le plus intéressant qui résulte de cette union est l'atakamite, minéral d'un vert très-riche, que l'on trouve au Pérou

$$CuCl,3CuO+4HO$$

et au Chili, cristallisé en prismes droits rhomboïdaux. M. H^i Debray a reproduit l'atakamite en faisant chauffer à 100° une solution de sulfate de cuivre ammoniacal avec un excès de sel marin, la liqueur se décolore d'une manière presque absolue et laisse précipiter une poudre cristalline d'atakamite.

$$4(SO^3,CuO)+3(AzH^4O)+NaCl=(CuCl+3CuO)+4HO+NaO,SO^3+3(AzH^4O,SO^3)$$

Le *vert de Brunswick*, employé en peinture, a la même composition; on le prépare en grand, en abandonnant à l'air de la tournure de cuivre mouillée avec de l'acide chlorhydrique ou du chlorhydrate d'ammoniaque, il se forme à la surface une couche d'oxychlorure qu'on en détache avec de l'eau et qu'on sèche ensuite à une douce chaleur.

Bromures et iodures de cuivre.

1493. Le sous-bromure de cuivre Cu^2Br est un corps blanc insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et bromhydrique, il est inattaquable par l'acide sulfurique bouillant. On le prépare en réduisant le bromure dissous dans l'acide bromhydrique par le cuivre.

Le bromure CuBr s'obtient en traitant le cuivre par le brome en excès en présence de l'eau; la dissolution verte qui en résulte évaporée dans le vide, donne des cristaux noirs de bromure de cuivre anhydre.

La chaleur les décompose en brome et sous-bromure. Comme son correspondant, le bromure de cuivre peut s'unir en plusieurs proportions avec le gaz ammoniac.

Le sous-iodure de cuivre Cu^2I, est un corps blanc, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'ammoniaque ; si on l'abandonne au contact de l'air en présence d'un excès d'ammoniaque, il fournit une liqueur bleue qui donne des cristaux du composé $(AzH^3)^2CuI,HO$.

L'iodure CuI isolé est très-instable ; aussi, quand on verse un iodure alcalin dans la solution d'un sel de cuivre (CuO,A), il se précipite du sous-iodure et de l'iode.

Fluorures de cuivre.

1494. **Fluorure cuivreux** Cu^2Fl.— On l'obtient en traitant l'oxydule de cuivre par l'acide fluorhydrique ; on lave à l'alcool pour enlever l'excès d'acide et d'eau et on le dessèche, C'est une poudre rougeâtre, fusible sans décomposition dans une atmosphère sèche, en un liquide noir. Dans un air humide, il se transforme en fluorure cuivrique et oxydule de cuivre :

$$2Cu^2Fl+O=2(CuFl)+Cu^2O.$$

Il est peu soluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique ; il se dissout, au contraire, facilement dans l'acide chlorhydrique concentré.

1495. **Fluorure cuivrique** CuFl. — On le prépare en dissolvant de l'oxyde ou du carbonate de cuivre dans de l'acide fluorhydrique en excès. L'évaporation de sa dissolution le donne en petits cristaux bleus. Si l'oxyde de cuivre est en excès, on obtient un oxyfluorure CuFl, CuO,2HO.

Le fluorure de cuivre donne des combinaisons cristallisées en s'unissant aux fluorures alcalins, aux fluorures d'aluminium, de bore, de silicium, de titane, etc.

SULFURES DE CUIVRE.

Il existe deux sulfures qui correspondent aux deux oxydes.

Sous-sulfure Cu^2S.

1496. La *chalcosine* est un sous-sulfure de cuivre que l'on trouve en cristaux noirs d'apparence hexagonale, mais qui appartiennent au prisme rhomboïdal droit. On prépare simplement ce sous-sulfure, en

fondant ensemble 3 parties de soufre et 8 parties de cuivre en poudre. D'après Mitscherlich, la masse refroidie cristalliserait en octaèdres réguliers. En chauffant au rouge naissant du protosulfure dans l'hydrogène, on obtient aussi du sous-sulfure.

Le sous-sulfure est facilement altérable à l'air, l'acide nitrique le dissout avec dépôt de soufre, l'acide chlorhydrique l'attaque difficilement même à chaud ; le plomb peut être fondu avec lui sans le désulfurer, le fer le décompose incomplétement, il donne un mélange ou alliage de cuivre et de fer en même temps qu'un sulfure double de fer et de cuivre.

On connaît un certain nombre de sulfures doubles, formés par l'union de ce sous-sulfure avec les sulfures métalliques, tels sont le cuivre antimonié ou *chalcostibite* Cu^2S,SbS^3, la *chalcopyrite* Cu^2S,Fe^2S^3.

Sulfure de cuivre CuS.

1497. On le trouve aussi dans la nature ; il constitue le *cuivre sulfuré bleu* ou covelline que l'on rencontre en masses amorphes et en lamelles cristallines très-ténues d'un bleu foncé, dans les fumerolles du Vésuve ou mélangé à d'autres minerais de cuivre du Mansfeld et du Chili.

On le prépare en précipitant les sels de cuivre par l'acide sulfhydrique, on le lave avec de l'eau de ce gaz et on le sèche à l'abri du contact de l'air, pour empêcher l'action oxydante de l'air de le transformer en sulfate de cuivre.

Il est noir lorsqu'il est humide, et brun verdâtre quand il est sec. La chaleur le ramène à l'état de sous-sulfure. Il est facilement attaquable par les acides concentrés.

Oxysulfures.

1498. Il existe plusieurs oxysulfures de cuivre ; le mieux connu est l'oxysulfure brun, $2Cu^2S,CuO$ qui se forme d'abord dans l'action de l'acide sulfurique sur le cuivre (209).

D'après M. Maumené, ce composé se transformerait ensuite en 2CuS, CuO et CuS,CuO par l'action prolongée de l'acide sulfurique.

Pelouze a décrit un oxysulfure 5CuS,CuO que l'on obtient quand on verse, goutte à goutte, du sulfure de sodium dans une solution ammoniacale d'un sel de cuivre chauffée à 80°, jusqu'à ce que la coloration disparaisse.

Séléniures de cuivre.

1499. La *berzeline* est un sous-séléniure de cuivre Cu^2Se, que l'on obtient en chauffant le mélange des deux corps jusqu'au rouge. Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sélénié dans un sel de cuivre, on obtient un séléniure CuSe, en flocons noirs, et devenant verdâtres par la dessication comme le sulfure correspondant.

Phosphures de cuivre.

1500. Le phosphore s'unit au cuivre en toutes proportions et lui donne de la fusibilité et de la dureté. Sa conductibilité électrique diminue quand la proportion de phosphore augmente. Il est probable qu'il existe un certain nombre de phosphures définis, miscibles entre eux, ou au cuivre métallique.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré sur du chlorure cuivreux porté au rouge, il se forme de l'acide chlorhydrique et une poudre noire (ou gris clair si elle a été fortement chauffée) de phosphure $PhCu^6$, insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide nitrique qui le transforme en phosphate de cuivre.

Le chlorure de cuivre CuCl donne, dans les mêmes circonstances, le phosphure $PhCu^5$. On obtient encore ce phosphure lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une solution cuivrique. Il se forme alors des flocons noirs, qui prennent une couleur rouge brun par la dessication. Le phosphure précipité est attaqué par l'acide chlorhydrique, avec lequel il donne du chlorure de cuivre et un dégagement d'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable. L'acide nitrique transforme facilement les deux variétés en phosphate de cuivre.

On obtient le phosphure $PhCu^2$, en poudre grise cristalline, lorsqu'on réduit dans l'hydrogène du phosphate de cuivre fortement chauffé. On a proposé de se servir de ce phosphure, mélangé à du sulfure cuivreux et à du chlorate de potasse pour mettre le feu à la poudre, au moyen de décharges électriques.

Arséniures de cuivre.

1501. Comme le phosphore, l'arsenic peut être fondu en proportions variables avec le cuivre; la quantité d'arsenic retenue dans la combi-

naison, dépend de la température à laquelle on a porté l'alliage; l'arsenic étant volatil, elle diminue naturellement à mesure que la température s'élève. Ces combinaisons sont blanches, cassantes et beaucoup plus fusibles.

L'arséniure que l'on obtient en fondant un mélange de cuivre divisé 10 parties, d'acide arsénieux 20 parties, et de flux noir 60 parties, répond à peu près à la formule Cu^4As. Il est gris éclatant, cristallin, très-cassant; on l'ajoute en petites quantités aux laitons, auxquels on veut donner de la dureté, de la blancheur, et la propriété de recevoir un beau poli; tous ces alliages portent le nom de cuivre blanc, de *tombac*.

Le précipité noir obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène arsenié dans une dissolution cuivrique est un arséniure de cuivre qui, d'après Kane, répondrait à la formule Cu^3As. Il se forme également un arséniure de cuivre, quand on plonge une lame de cuivre dans de l'acide arsénieux, dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le métal se recouvre d'un enduit gris, contenant environ les deux tiers de son poids de cuivre. Cet enduit, chauffé dans un courant d'hydrogène, perd de l'arsenic et se transforme en une masse métallique blanche, ayant la composition et l'aspect d'un arséniure naturel, la Doméykite Cu^5As.

Siliciures de cuivre.

1502. Le cuivre peut se combiner en toutes proportions avec le silicium; il prend de la dureté et de la fusibilité, à mesure que la proportion de silicium augmente. L'alliage à 12 pour 100 de silicium est très-dur, blanc et cassant comme le bismuth, plus fusible que l'argent. Avec moins de silicium, il prend de la ductilité. Tel est l'alliage, à 4,8 pour 100, qui constitue un bronze doué de propriétés remarquables. Sa couleur est celle du bronze clair, sa dureté est supérieure à celle du bronze des canons (dans le rapport de 45 à 39). Il se comporte à l'outil comme le fer, c'est-à-dire sans le *graisser*, il est moins dur que ce métal, mais il est presque aussi ductile et aussi tenace. Il est aussi fusible que le bronze des canons, mais il a sur lui le précieux avantage de rester homogène, de ne pas se liquater quand on le coule. Tous les alliages du silicium et du cuivre possèdent cette parfaite homogénéité.

On prépare ces alliages, en ajoutant du cuivre à l'alliage à 12 pour 100 que l'on obtient de la manière suivante : on fond au rouge vif un mélange de 3 parties de fluosilicate de potasse bien desséché, avec 1

partie de sodium, coupé en morceaux et 1 partie de tournure de cuivre. Le cuivre se combine avec la majeure partie du silicium mis en liberté et donne un culot qui se rassemble au fond du creuset, sous une scorie bien fluide. (H. Sainte-Claire Deville et Caron.)

Azoture de cuivre.

1503. Le cuivre chauffé dans un courant de gaz ammoniac devient extrêmement cassant. On ne peut expliquer ce changement, qu'en admettant qu'il s'est successivement formé et détruit un azoture de cuivre, peu stable à cette température. D'après Schrœter, on obtiendrait l'azoture de cuivre, en chauffant vers 265° de l'oxyde de cuivre CuO, dans un courant de gaz ammoniac bien desséché. Le produit est mélangé d'un peu d'oxyde de cuivre, que l'on enlève en le faisant digérer avec une solution concentrée d'ammoniaque.

On obtient ainsi une poudre vert foncé, décomposable au-dessous du rouge avec une légère explosion. L'acide chlorhydrique l'attaque, en donnant du sous-chlorure de cuivre et du chlorhydrate d'ammoniaque. La formule de ce corps serait Cu^6Az.

Carbure de cuivre.

1504. Le cuivre chauffé, pendant longtemps, au rouge, au contact du noir de fumée, se combine au carbone. En fondant ensuite, on obtient un cuivre qui renferme 1 à 2 pour 100 de carbone. Sa couleur est jaunâtre, il cristallise en se solidifiant; on peut le marteler à froid, mais au rouge il est cassant.

Hydrure de cuivre, Cu^2H.

1505. M. Wurtz a obtenu ce composé remarquable, en chauffant légèrement une dissolution de sulfate de cuivre avec de l'acide hypophosphoreux. C'est une poudre d'un brun clair, qui se décompose brusquement, vers 60°, en hydrogène et en cuivre métallique divisé. A l'air, il se transforme en sous-oxyde de cuivre. Il s'enflamme dans le chlore. Au contact de l'acide chlorhydrique, il se décompose en donnant du chlorure de cuivre et de l'hydrogène provenant de l'hydrure et de l'acide, $Cu^2H + HCl = Cu^2Cl + 2H$. Cette réaction est l'analogue de celle qui se produit au contact de l'eau oxygénée et de certains oxydes métalliques, comme celui d'argent (102),

C'est le premier exemple connu de combinaison d'un métal et de l'hydrogène.

PRINCIPAUX SELS DE CUIVRE.

Les sels de sous-oxyde de cuivre sont beaucoup moins importants que les sels de protoxyde. Les mieux connus sont les sulfites.

Sulfites de sous-oxyde.

Le sulfite de sous-oxyde de cuivre n'existe qu'à l'état de combinaison avec le sulfite de cuivre et les sulfites alcalins.

1506. **Sulfites doubles de sous-oxyde et de protoxyde de cuivre.** — Il existe deux sulfites doubles de cuivre, l'un jaune et l'autre rouge, qui ne diffèrent que par leur eau d'hydration; on transforme le sel jaune en sel rouge, en le laissant au contact d'une liqueur acide qui lui enlève trois équivalents d'eau.

Péan de Saint-Gilles a obtenu le sel jaune en versant peu à peu de l'acide sulfureux dans une solution d'acétate de cuivre. Lorsqu'on précipite un sel de cuivre par un sulfite alcalin, on obtient encore ce sel, mais il est toujours mélangé d'une certaine quantité du sulfite alcalin employé à sa préparation. Sa formule est Cu^2O,SO^2+CuO,SO^2+5HO. C'est un précipité amorphe, jaune verdâtre, soluble dans les acides étendus et dans les sels d'oxyde de cuivre, en donnant une solution vert émeraude. Sa solution ammoniacale a une teinte bleu foncé. Par un contact prolongé avec l'acide sulfureux, il se transforme en sel rouge cristallin, insoluble dans l'eau et les acides étendus. Ce sel, découvert par M. Chevreul, ne retient seulement que deux équivalents d'eau.

1507. **Combinaisons des sulfites de cuivre avec les sulfites alcalins.** — On les obtient en versant un sulfite alcalin en excès dans un sel de cuivre ; ils sont incolores, mais ils s'altèrent rapidement à l'air et se transforment, suivant les circonstances, en sel jaune ou en sel rouge. Les plus faciles à obtenir sont les sels doubles d'ammoniaque.

Péan de Saint-Gilles, en traitant le chlorure cuivreux par un grand excès de sulfite d'ammoniaque, a obtenu le composé

$$Cu^2O,SO^2+(AzH^4O,SO^2)^7+10HO.$$

qui est soluble et peut cristalliser en prismes volumineux. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans la dissolution de ce sel, on obtient un précipité blanc cristallin (prismes rhomboïdaux droits), dont la formule est

$$Cu^2O,SO^2+AzH^4O,SO^2.$$

Sulfate de cuivre, $CuO,SO^3 + 5HO$ (vitriol bleu).

1508. **Préparation.** — La majeure partie du sulfate de cuivre du commerce provient du grillage et de la lixivation des sulfures de cuivre, ou de l'affinage des matières d'or et d'argent.

Le sulfate de cuivre du commerce renferme presque toujours du sulfate de fer ou du sulfate de zinc; ces impuretés ne sont pas toujours nuisibles, car le vitriol bleu est employé concurremment avec le sulfate de fer dans la teinture en noir; mais il est parfois nécessaire d'avoir du sulfate exempt de fer. On a recours alors au sulfate provenant de l'affinage, qui est plus pur, ou bien on purifie par le procédé suivant du sulfate de cuivre exempt de zinc. On ajoute à la dissolution de ce sulfate de l'acide azotique, pour peroxyder le fer, et l'on évapore à siccité; en reprenant par l'eau, on dissout le sulfate de cuivre, et le fer reste presque en totalité à l'état de sous-sulfate insoluble. On fait bouillir ensuite avec un peu d'hydrate d'oxyde de cuivre, pour précipiter le sesquioxyde de fer.

1509. **Propriétés et usages.** — On obtient ce sel en grands cristaux bleus, transparents et efflorescents à la surface, qui sont des parallélipipèdes doublement obliques, plus solubles à chaud qu'à froid. Le tableau suivant indique cette solubilité à diverses températures.

Températures.	Quantité d'eau qui dissout une partie de CuO,SO^3+5HO.
4°	3,32
19°	2,71
31°	1,84
37°,5	1,7
50°	1,14
75°	1,07
87°	0,75
100°	0,45
104°	0,47 (Brandus et Firnhaber).

A 15° il s'effleurit en perdant 3 équivalents d'eau. A 100° il perd 4 équivalents d'eau, et vers 200° il se transforme en une poudre blanche de sulfate anhydre, qui redevient bleue au contact de l'eau. La dissolution étendue de sulfate de cuivre se décompose vers 250° en acide sulfurique libre et en sulfate quadribasique

$$4CuO,SO^3+3HO \quad \text{ou} \quad CuO,SO^3+3(\dot{C}uO,HO),$$

identique à la brochantite (Friedel). Vers le rouge, le sulfate de cuivre se décompose en donnant de l'oxyde de cuivre et une notable quantité d'acide sulfurique anhydre.

Le sulfate de cuivre se combine en toutes proportions avec les sulfates du groupe magnésien, de fer, de zinc ; si la dissolution contient un grand excès de sulfate de fer par exemple, le sulfate de cuivre prend 7 équivalents d'eau, comme le sel de fer ; mais si, au contraire, le sulfate de cuivre est en excès dans le sel double, les deux sulfates contiennent seulement 5 équivalents d'eau. Cette analogie avec les sulfates du groupe magnésien se retrouve dans les sulfates doubles de cuivre et de potasse ou d'ammoniaque

$$CuO,SO^3+KO,SO^3+6HO \quad \text{et} \quad CuO,SO^3+AzH^4O,SO^3+6HO,$$

qui ont la même formule et la même forme cristalline que les sulfates de magnésie et de potasse ou d'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient d'abord un précipité bleu soluble dans un excès de réactif ; en opérant avec des dissolutions concentrées, il se dépose par refroidissement des cristaux d'un bleu foncé qui contiennent, pour 1 équivalent de sulfate de cuivre, CuO,SO^3, 2 équivalents d'ammoniaque et 1 équivalent d'eau, CuO,SO^3+2AzH^3+HO [1].

1510. **Usages.** — Le sulfate de cuivre est employé en médecine pour cautériser ; il sert à chauler le blé, c'est-à-dire à détruire un champignon particulier qui se développe sur le grain ; à produire le noir, des lilas et des violets dans la teinture, et à préparer d'autres sels de cuivre. On en emploie aujourd'hui de grandes quantités dans la galvanoplastie.

Azotate de cuivre, CuO,AzO^5+Aq.

1511. **Préparation et propriétés.** — On le prépare en dissolvant le cuivre dans l'acide azotique étendu, on évapore ensuite la dissolution. Si le sel cristallise vers 20 ou 25°, il retient 4 équivalents d'eau (3 d'après plusieurs auteurs), et 6 équivalents quand la température est inférieure à 20°.

Cet hydrate constitue des prismes d'un bleu pâle, qui sont efflorescents dans le vide sec. L'hydrate à 4 équivalents est d'un bleu foncé, il est déliquescent et soluble dans l'alcool. Il fond à 114° et se décompose

[1] On peut envisager ce composé comme le sulfate d'un oxyde d'ammonium composé

$$Az\left\{\begin{array}{l}Cu.\\ AzH^4O,SO^3+HO.\\ H.\\ H.\end{array}\right.$$

à 170°, en donnant un sel basique vert cristallin pour résidu. Bien au-dessous du rouge, il se transforme en oxyde et vapeurs nitreuses.

Il est facilement décomposable par les matières avides d'oxygène. Si on enveloppe de l'azotate de cuivre avec une feuille d'étain et qu'on le frappe sur une enclume, l'étain prend feu en se transformant en oxyde stannique.

On obtient un azotate ammoniacal de cuivre $2AzH^3,CuO,AzO^5$ [1], en saturant à chaud par l'ammoniaque une solution concentrée d'azotate de cuivre; par refroidissement, il se dépose des cristaux bleus, qui appartiennent au prisme rhomboïdal droit. Ils perdent leur ammoniaque quand on les chauffe doucement, et font explosion si on les chauffe brusquement. Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide à leur dissolution, il se précipite un sel basique.

1512. **Azotates basiques.** — Lorsqu'on fait digérer à chaud une solution d'azotate de cuivre en excès avec du carbonate de chaux, on obtient une poudre verte d'azotate tribasique de cuivre $3CuO,AzO^5+2HO$. (H. Debray). D'après Gerhardt, le sel basique obtenu en décomposant partiellement l'azotate par la chaleur, ou en faisant bouillir la dissolution d'azotate avec de l'oxyde de cuivre, serait un sel quadribasique. Obtenu par voie humide, il retiendrait 3 équivalents d'eau (CuO,AzO^5+3CuO,HO). D'après Graham, au contraire, ces sels seraient tribasiques.

Le sous-azotate de cuivre se dédouble rapidement au contact de l'ammoniaque caustique, en azotate de cuivre ammoniacal et en hydrate d'un bleu d'azur qui retient un peu d'ammoniaque. Il le perd à 130° en devenant vert, sa formule devient alors CuO,HO.

Phosphates de cuivre.

1513. **Phosphate ordinaire** $3CuO,PhO^5,3HO$. — C'est ce phosphate qui se produit sous forme de précipité bleu verdâtre, quand on mélange des dissolutions de phosphate de soude ordinaire et de sulfate de cuivre. L'acide phosphorique dilué, mis en présence du carbonate de cuivre, donne naissance à un liquide bleu qui, chauffé à 70°, donne des cristaux d'une belle couleur bleue du même phosphate (H. Debray).

1514. **Libéthénite** $4CuO,PhO^5,HO$. — Le phosphate ordinaire, chauffé avec de l'eau pure dans des tubes scellés, se transforme au-dessus de

[1] Ce serait l'azotate de l'ammonium composé $Az\left\{\begin{array}{l}Cu.\\AzH^4,OAzO^5.\\H.\\H.\end{array}\right.$

100° (surtout à 150°) en beaux cristaux octaédriques verdâtres de phosphate quadribasique, identiques aux cristaux naturels de libéthénite. L'eau n'enlève pas de cuivre au sel primitif, elle lui enlève seulement une portion de son acide phosphorique (H. Debray).

Il existe dans la nature d'autres phosphates plus basiques encore : ($5CuO,PhO^5,2HO$ et $6CuO,PhO^5,3HO$) qui n'ont pas été reproduits jusqu'ici.

On connaît aussi des pyrophosphates et des métaphosphates de cuivre, dont nous indiquerons seulement l'existence.

Arséniates de cuivre.

1515. Il existe un grand nombre d'arséniates de cuivre bien cristallisés dans la nature ; ils sont connus sous les noms d'*érinite*, d'*olivénite*, d'*aphanèse* et d'*euchroïte*. L'*olivénite* seule

$$4CuO,AsO^5,HO,$$

a été reproduite comme sa correspondante la *libéthénite*.

Lorsqu'on précipite un sel de cuivre par une dissolution d'arséniate de soude, on obtient une poudre bleuâtre d'arséniate

$$2CuO,HO,AsO^5+Aq.$$

On obtient ce composé sous forme de paillettes nacrées, de couleur bleue très-pâle, en évaporant à 70° la dissolution d'acide arsénique qui a séjourné sur du carbonate de cuivre. Il retient alors deux équivalents d'eau d'hydratation

$$2CuO,HO,AsO^5+2HO.$$

1516. **Olivénite.** — En faisant réagir sur l'azotate de cuivre de l'arséniate de chaux à 50 ou 60°, on obtient une matière bleue amorphe ($3CuO,AsO^5+4HO$) qui, chauffée en vase clos avec de l'eau pure, se dédouble en acide arsénique et en petits octaèdres de couleur olive, identiques avec les cristaux naturels d'*olivénite* ($4CuO,AsO^5,HO$) (H^i Debray).

Arsénite de cuivre, $2CuO,AsO^3$.

1517. L'arsénite de cuivre constitue une poudre d'un vert jaunâtre assez vif, que l'on obtient en précipitant une dissolution de sulfate de cuivre par une solution d'arsénite de soude. On le connaît plus communément sous le nom de *vert de Scheele*.

Le *vert de Schweinfurt*, l'une des plus belles couleurs vertes que l'on

connaisse, est une combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre, préparée en faisant bouillir pendant longtemps de l'acide arsénieux et de l'acétate de cuivre. Sa formule est :

$$CuO,C^4H^3O^3,(2CuO,AsO^3).$$

CARBONATES DE CUIVRE.

On n'a pas isolé le carbonate neutre de cuivre. La mysorine, que l'on a considérée longtemps comme un carbonate neutre naturel de cuivre, n'est très-probablement qu'un mélange de cuivre carbonaté d'oxyde de cuivre et d'autres carbonates.

1518. **Malachite.** En versant dans une dissolution légèrement chauffée de sulfate de cuivre un carbonate alcalin, on obtient un précipité volumineux qui se transforme à l'ébullition en une poudre verte employée dans la peinture à l'huile, sous le nom de *vert minéral;* c'est un carbonate bibasique de cuivre, $2CuO,CO^2.HO$, de même composition que la *malachite*, carbonate vert de cuivre, très-abondant dans l'Oural et dans la Sibérie, que l'on emploie dans la confection d'objets d'ornement.

1519. **Azurite.** — On trouve aussi dans la nature un autre carbonate de cuivre, l'azurite, carbonate sesquibasique, $3CuO,2CO^2,HO$, remarquable par sa belle couleur bleue, qu'on employait autrefois dans la fabrication des papiers peints, avant que l'outremer artificiel fût à si bas prix[1]. Sa poussière constituait les véritables *cendres bleues*, qu'il ne faut pas confondre avec les cendres bleues artificielles, mélange de chaux, de sulfate de chaux et d'hydrate bleu de cuivre, obtenu en précipitant le sulfate de cuivre par de la chaux, et employé au même usage.

Pendant longtemps on a fabriqué, en Angleterre, par un procédé tenu secret, de véritables cendres bleues; il est probable qu'on utilisait la réaction en vases clos du carbonate de chaux sur l'azotate de cuivre en dissolution (693). Car les carbonates de soude ou de potasse, donnent bien en réagissant sur l'azotate de cuivre, en présence d'une petite quantité d'eau, un très-beau produit bleu, mais c'est un carbonate double. Celui de potasse est facilement décomposable par l'eau, mais le sel de soude

$$NaO,CO^2 + CuO,CO^2,$$

[1] L'outremer est une magnifique couleur bleue qu'on retire du lapis-lazuli, minéral assez rare qui nous vient du nord de l'Asie. On sait peu de chose sur la composition de ce corps, mais on peut l'imiter aujourd'hui par des procédés dus à divers chimistes, et notamment à M. Guimet.

n'est décomposable que par l'eau chaude et peut facilement être séparé de l'excès de carbonate alcalin par l'eau froide.

Le sulfate de cuivre ne donne pas non plus d'azurite avec le carbonate de chaux, mais seulement de la malachite (H. Debray).

1520. **Carbonates doubles.** — Le carbonate double qui vient d'être indiqué, n'est pas le seul que l'on connaisse. Le carbonate de cuivre précipité, mis en digestion avec un grand excès d'une solution de bicarbonate alcalin, donne une liqueur bleue, dans laquelle se forment des cristaux de carbonates doubles, différents des précédents. Celui de potasse a pour formule :

$$5CuO,4CO^2+KO,CO^2+10HO,$$

celui de soude contient du carbonate neutre de cuivre

$$CuO,CO^2+NaO,CO^2+3HO \text{ (H. Sainte-Claire Deville).}$$

La solution de l'azurite ou de la malachite dans l'ammoniaque, laisse déposer un carbonate ammoniacal

$$CuO,CO^2,AzH^3,$$

cristallisé en grandes aiguilles bleues, quand on l'additionne d'alcool. Ce sel est facilement décomposable par l'eau en carbonate d'ammoniaque et en carbonate de cuivre bibasique ou même tribasique.

CHROMATES DE CUIVRE.

1521. **Chromate neutre** CuO,CrO^3+5HO. — En saturant l'acide chromique par de l'oxyde de cuivre hydraté ou du carbonate de cuivre, on obtient une liqueur bleue qui abandonne par évaporation des cristaux isomorphes de ceux du sulfate de cuivre ordinaire, et ayant la même composition. Nous avons indiqué plus haut (1488) l'action de l'ammoniaque sur ce chromate.

Le bichromate de cuivre est incristallisable ; il existe des sous-chromates insolubles, l'un d'eux

$$CuO,CrO^3+2CuO,HO$$

s'obtient en mélangeant à l'ébullition des solutions de sulfate de cuivre et de chromate de potasse.

La vauquelinite est un sous-chromate de plomb et de cuivre

$$3CuO,CrO^3+3PbO,CrO^3.$$

CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE.

1522. **Sels de sous-oxyde.** — Ces sels sont peu stables et se changent rapidement en sels de protoxyde. Il se dépose quelquefois du cuivre dans cette transformation, mais le plus souvent il se forme un sel basique. Les sous-sels de cuivre sont incolores ou légèrement jaunâtres.

Potasse et soude. — Précipité jaune brun d'hydrate de protoxyde de cuivre ; insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité jaune soluble dans un excès de réactif. La liqueur est incolore, mais elle devient instantanément bleue au contact de l'air en en absorbant l'oxygène.

Carbonates alcalins. — Précipité jaune (de carbonate ou d'oxyde) ?

Acide sulfhydrique. — Précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

1523. **Sels de protoxyde.** — Ces sels sont bleus ou verts, bleus s'ils sont neutres et purs, les sels basiques sont fréquemment verts.

Potasse et soude. — Précipité bleu d'hydrate d'oxyde de cuivre insoluble dans un excès de réactif; à l'ébullition le précipité se déshydrate et devient noir.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque en donnant une belle liqueur bleue. En faisant bouillir cette liqueur avec un excès de potasse jusqu'à ce que tout l'ammoniaque soit chassé, on précipite tout le cuivre sous forme d'oxyde noir anhydre facile à laver.

Carbonate de potasse. — Précipité bleu devenant noir par l'ébullition.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif en donnant une liqueur bleue.

Acide oxalique. — Précipité bleu clair d'oxalate de cuivre très-peu soluble dans l'eau et dans les acides.

Cyanure jaune. — Précipité rouge brun marron.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir facilement oxydable qu'on doit laver avec une dissolution d'acide sulfhydrique.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Le fer et le zinc précipitent le cuivre métallique de ses dissolutions.

Remarque. — La présence de beaucoup de matières organiques et particulièrement de l'acide tartrique empêche la précipitation des sels de

cuivre par la potasse. La liqueur prend alors une belle teinte bleue. Pour reconnaître le cuivre dans les cas d'empoisonnement, il faut donc calciner la matière animale suspecte avec de l'acide sulfurique qui détruit toute la matière organique et reprendre le résidu par un acide ; on obtient ainsi une liqueur qui présente tous les caractères précédents.

La réaction la plus sensible est fournie par le cyanure jaune qui donne encore une coloration rouge intense, dans les liqueurs qui ne bleuissent plus par l'ammoniaque. La présence des matières organiques n'empêche pas cette réaction. On constate aussi la présence de traces de cuivre en plongeant dans la liqueur une lame de fer bien décapée (ou même polie, ou mieux une aiguille d'acier), qui se recouvre d'une couche de cuivre facile à reconnaître à sa couleur rouge. Mais lors même que cette teinte rouge serait peu appréciable, on manifesterait la présence du cuivre en trempant la lame ou l'aiguille dans une solution de sel ammoniac et en la chauffant dans la flamme d'une lampe à alcool qui prendrait une coloration verte caractéristique.

ALLIAGES DE CUIVRE.

Le cuivre s'emploie principalement à l'état d'alliage ; nous avons indiqué (567) la composition de quelques-uns de ces corps, nous ajouterons quelques détails sur leurs principales propriétés.

Laiton ou cuivre jaune.

1524. C'est un alliage de cuivre et de zinc, contenant presque toujours de petites quantités de plomb, de fer et d'étain, qui lui communiquent des propriétés particulières. Le laiton est d'un jaune d'or plus ou moins vif, ductile et malléable à froid, cassant à chaud, facilement fusible et très-propre au moulage. Sa densité est variable avec sa composition (8,2 à 8,9). Il est moins altérable à l'air que le cuivre rouge.

Le laiton destiné au tour ne doit pas graisser l'outil ; on lui donne de la *sécheresse* en lui ajoutant un peu de plomb et d'étain. Voici sa composition :

$$Cu = 61 \text{ à } 65, \quad Zn = 36 \text{ à } 38, \quad Pb = 2 \text{ à } 2,5, \quad Sn = 0,20.$$

Le laiton des tréfileries doit surtout être très-tenace : on lui ajoute un peu plus d'étain et beaucoup moins de plomb. Il a la composition suivante :

$$Cu = 64,2 \quad Zn = 35,0, \quad Pb = 0,40, \quad Sn = 0,40.$$

Le laiton pour le travail du marteau contient :

$$Cu = 70, \quad Zn = 30.$$

Les alliages dits *similor*, *métal du prince Robert*, etc., employés dans la fabrication des faux bijoux, varient beaucoup de composition, mais les principaux contiennent : 1° Cu = 80, Zn = 20, composé tendre à cassure luisante et d'un beau jaune; 2° Cu = 84, Zn = 16, alliage d'un jaune plus beau que le précédent; 3° Cu = 86, Zn = 14, alliage d'un jaune brillant; 4° Cu = 88, Zn = 12, ce dernier alliage a un grain plus fin que les précédents et la couleur de l'or. En introduisant un peu de plomb dans ces alliages, on peut leur donner le reflet de l'or vert.

Le *chrysocale* contient

$$Cu = 92. \quad Zn = 6 \quad \text{et} \quad Sn = 2.$$

on peut le laminer en feuilles minces, et il prend très-bien la dorure : on l'emploie également dans la fabrication des bijoux faux.

Le *tombac ou cuivre blanc* qui contient

$$(Cu = 97 \quad Zn = 2 \quad As = 1).$$

se lime et se polit très-bien ; on l'emploie dans la fabrication des petites pièces des instruments de physique[1].

Enfin le bronze des frères Keller, avec lequel on a fondu les statues de Versailles, n'est, à proprement parler, qu'un laiton contenant une certaine proportion de plomb et d'étain :

$$Cu = 91{,}4 \quad Zn = 5{,}55, \quad Pb = 1{,}37 \quad Sn = 1{,}70.$$

Il résiste parfaitement aux influences atmosphériques.

Le laiton se fabrique ordinairement en fondant les métaux et des déchets d'alliages dans des creusets en terre ou dans un four à réverbère, et en coulant l'alliage entre des tables de granit.

1525. **Fabrication des épingles.** — La moitié du laiton fabriqué en Europe est employé à la confection des épingles[2]. Ces épingles sont or-

[1] Les laitons ordinaires contiennent souvent des traces d'arsenic, parce qu'on les fabrique parfois avec les déchets de laiton de toute provenance, dans lesquels se trouve un peu de tombac (Loir).

[2] La fabrication des épingles représente en Europe une somme d'environ 75 millions de francs, qui correspond à plus de 225 milliards d'épingles, puisque le prix du travail de 3,000 épingles est à peu près de 1 franc. On n'est arrivé à ce résultat qu'en divisant à l'extrême la fabrication; une épingle subit environ quatorze préparations avant d'être terminée, et passe ainsi dans quatorze mains.

dinairement étamées, afin de préserver le laiton de l'oxydation et pour éviter l'odeur désagréable que l'alliage communique aux mains. A cet effet, on superpose dans une bassine à fond plat une couche d'épingles, une couche de grenaille d'étain et une couche de crème de tartre (bitartrate de potasse); on remplit la bassine en continuant cette superposition. On verse ensuite de l'eau et l'on fait bouillir pendant une heure.

La crème de tartre agit par son excès d'acide et dissout l'étain, qui décompose l'eau sous son influence; il se forme un tartrate de potasse et de protoxyde d'étain, le zinc contenu dans le laiton précipite du sel d'étain formé de l'étain qui se dépose en couche adhérente à la surface du laiton.

Maillechort.

1526. Le *maillechort* ou *argentan* est un alliage de cuivre, de zinc et de nickel[1] (567), possédant la couleur et la sonorité de l'argent, et qui est peu altérable à l'air; on l'emploie à la fabrication des couverts argentés par voie galvanique, dans la confection d'une multitude de petits objets, de garnitures de couteaux, de porte-plumes, boîtes de montres communes, objets de sellerie, etc.

Bronzes.

1527. Ce sont des alliages de cuivre et d'étain; plus fusibles et bien plus durs que le cuivre, ils sont ordinairement sonores. Nous avons dit qu'ils possèdent la singulière propriété de devenir malléables par un refroidissement brusque (563). Le bronze fondu se sépare, en se refroidissant, en plusieurs alliages de compositions différentes; de plus, comme l'étain s'oxyde alors de préférence au cuivre, on comprend la difficulté que l'on éprouve à obtenir un alliage de composition bien définie, quand il s'agit de pièces d'un volume considérable (canons et cloches). On est obligé, lorsqu'on coule les canons, de laisser au-dessus de la bouche un prolongement très-considérable (masselotte), qui fournit au retrait que produit le métal en se solidifiant, et qui rend plus régulier le refroidissement des parties inférieures comprenant tout le canon. La composition de cette partie devient alors plus homogène. Nous avons

[1] Dans ces dernières années on a essayé de substituer le manganèse au nickel dans le maillechort; on obtient avec ce métal des alliages doués des mêmes propriétés que ceux de nickel, mais leur fabrication présente des difficultés pratiques qui n'ont pas encore été entièrement surmontées.

indiqué la composition de ces divers alliages (567). On fond l'alliage des cloches et des canons dans des fours à réverbère.

1528. **Bronze d'aluminium.** — L'aluminium forme avec le cuivre des alliages remarquables, qui peuvent prendre la dureté du bronze. De là leur nom. Ils contiennent pour 100 de 5 à 10 d'aluminium et 95 à 90 de cuivre. Ces alliages ont une belle couleur jaune et sont susceptibles d'un beau poli; leur ténacité est exceptionnelle et supérieure à celle du fer; on peut les forger à chaud comme le fer doux; ce sont les seuls alliages que l'on puisse aussi facilement marteler à chaud. Tous les autres se liquatent et deviennent cassants dans ces circonstances ou, comme le bronze des tamtams, ne se laissent marteler à chaud, que dans des limites étroites de température. Ils sont peu altérables à l'air et se polissent d'ailleurs avec facilité. On en fait aujourd'hui des couverts, des bougeoirs, etc., et des objets d'art très-estimés.

ANALYSE DU BRONZE ET DU LAITON.

1529. Nous supposerons que ces alliages contiennent du cuivre, de l'étain, du zinc, du plomb et des traces de fer.

On prend environ 5 grammes de l'alliage que l'on dissout dans de l'acide azotique pur. On fait ensuite bouillir pendant vingt minutes la liqueur concentrée, on l'étend de deux ou trois fois son volume d'eau et on fait bouillir pendant le même temps. On filtre pour recueillir l'oxyde d'étain insoluble. Celui-ci est parfois coloré en rose par des traces d'or; dans le cas où l'alliage contient du silicium, le bioxyde d'étain est mélangé de silice, que l'on isolerait facilement en réduisant préalablement l'oxyde d'étain par l'hydrogène et reprenant par l'acide chlorhydrique.

La dissolution azotique séparée de l'étain et de la silice, est évaporée dans une capsule de porcelaine et calcinée au rouge naissant; ce qui donne un mélange d'oxydes de plomb, de zinc, de fer et de cuivre. On détermine le poids de ces oxydes et on en analyse une portion déterminée, 2 grammes par exemple, par la méthode suivante due à M. H. Sainte-Claire Deville.

On met le mélange d'oxydes dans une nacelle de porcelaine ou de platine, que l'on introduit dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène[1]. On chauffe au rouge sombre avec une lampe à al-

[1] Le gaz hydrogène doit être purifié en le faisant passer sur du cuivre chauffé dans un tube de verre.

cool, on réduit ainsi les oxydes de cuivre, de fer et de plomb, sans altérer l'oxyde de zinc. On fait tomber alors la nacelle dans une fiole, contenant de l'acide sulfurique très-dilué et que l'on a préalablement fait bouillir pour en chasser l'oxygène. L'oxyde de zinc et le fer se dissolvent, en laissant le cuivre et le plomb. On évitera même mieux l'oxydation et la dissolution du cuivre, en faisant passer un courant d'hydrogène dans la fiole pendant toute la durée de la digestion de l'oxyde de zinc et des métaux. On décante ensuite et on lave les métaux avec de l'eau bouillie[1].

La solution des sulfates est évaporée et calcinée fortement dans un moufle, pour les ramener à l'état d'oxydes que l'on pèse. On a ainsi le poids des oxydes de fer et de zinc. On humecte ces oxydes avec de l'acide azotique qui les redissout; on évapore doucement jusqu'au moment où les vapeurs nitreuses disparaissent, l'azotate de fer est décomposé; on reprend par une solution d'azotate d'ammoniaque et d'ammoniaque qui ne dissolvent que le zinc. Le fer reste insoluble à l'état de sesquioxyde, on le pèse et l'on déduit le poids de l'oxyde de zinc par différence.

Le mélange de cuivre et de plomb est traité par de l'acide sulfurique additionné d'acide azotique, et la dissolution plus ou moins troublée par le dépôt de sulfate de plomb, est évaporée à sec au bain de sable vers 400°. On pèse les sulfates desséchés et on reprend par l'eau qui dissout le sulfate de cuivre et laisse le sulfate de plomb, dont le poids défalqué de celui des sulfates, donne celui du sulfate de cuivre.

Ces nombres permettent de calculer les poids des divers métaux contenus dans 2 grammes d'oxydes, et partant dans le poids total provenant de l'oxydation des 5 grammes d'alliage.

1530. **Essais techniques des alliages de cuivre.** — Ce mode d'analyse est d'une exactitude parfaite, mais il est trop long pour les analyses industrielles auxquelles donnent lieu les nombreux alliages du cuivre. Nous indiquerons ici quelques-uns des procédés rapides, employés dans l'essai technique de ces alliages importants du cuivre.

1° *Détermination de l'étain.* — Cette détermination se fait toujours comme il a été dit tout à l'heure. L'alliage est dissous dans l'acide azotique, et la liqueur après une ébullition prolongée, laisse un dépôt de

[1] On s'assure qu'il n'y a ni cuivre, ni plomb dissous, en versant dans la liqueur un peu d'acide sulfhydrique, qui ne doit pas donner de précipité noir de sulfure de plomb ou de cuivre.

bioxyde d'étain (avec ou sans silice) que l'on recueille sur un filtre et qu'on pèse.

2° *Détermination du plomb.* — La liqueur filtrée est additionnée d'acide sulfurique pur, on évapore jusqu'à siccité et l'on reprend par l'eau ; le sulfate de plomb reste.

3° *Détermination du zinc.* — Le dosage du zinc qui s'opère par voie sèche, porte le nom impropre de *cémentation.*

On pèse 1 gramme d'alliage et on le chauffe au moufle dans un creuset de charbon de cornue, avec 0gr,500 d'étain. On obtient ainsi un alliage très-fusible, d'où le zinc se volatilise beaucoup plus vite (Péligot). Il paraît en outre, que l'étain retient le plomb qui pourrait être entraîné par le zinc.

Le creuset de graphite de cornues est placé dans un petit creuset de terre bien luté; on l'entoure même de poussier de charbon, pour empêcher l'accès de l'oxygène. On laisse chauffer pendant deux ou trois heures et l'on pèse le bouton refroidi. On recommence l'opération pour bien s'assurer qu'il n'y a pas eu nouvelle perte de poids. Le cuivre pur dans ces circonstances augmente bien de poids de 1 à 2 millièmes, mais cette cause d'erreur est compensée par l'entraînement du plomb ; dans tous les cas, elle est négligeable dans les opérations industrielles.

Cette méthode s'applique à l'essai des bronzes monétaires, des laitons et des maillechorts. Dans ce dernier cas, il est préférable de chauffer l'alliage, qui est peu fusible, dans un bon fourneau.

1531. **Dosage galvanique du cuivre et du nickel.** — On fait dissoudre 1 gramme de l'alliage dans l'acide azotique, on évapore jusqu'à sec et l'on reprend par de l'eau additionnée de 4 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique. La liqueur étendue, de façon à occuper de 60 à 70 centimètres cubes (filtrée au besoin), est versée dans une capsule de platine où on la soumet à l'électrolyse, le cuivre se dépose sur la capsule, y forme un dépôt adhérent facile à laver; on décante le liquide, on lave et on sèche : l'augmentation de poids de la capsule donne le cuivre avec une grande exactitude.

Les liquides contenant le nickel sont soumis à l'ébullition; on sature l'excès d'acide en commençant par du carbonate de soude et en terminant par de l'ammoniaque, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue bleue. On la verse dans la capsule de platine et on électrolyse de nouveau jusqu'à décoloration complète ; le nickel forme à la surface du platine un dépôt métallique très-adhérent, que l'on pèse comme celui du cuivre.

Nous donnons ici la description et la figure (*fig.* 164) de l'appareil employé par M. Herpin[1], pour l'analyse du maillechort.

La capsule de platine est posée sur un trépied métallique, que l'on réunit au pôle négatif d'une pile; elle est recouverte d'un entonnoir qui s'appuie sur une demi-gouttière pratiquée à la partie supérieure de la capsule. L'électrode positive est formée par un fil supportant une

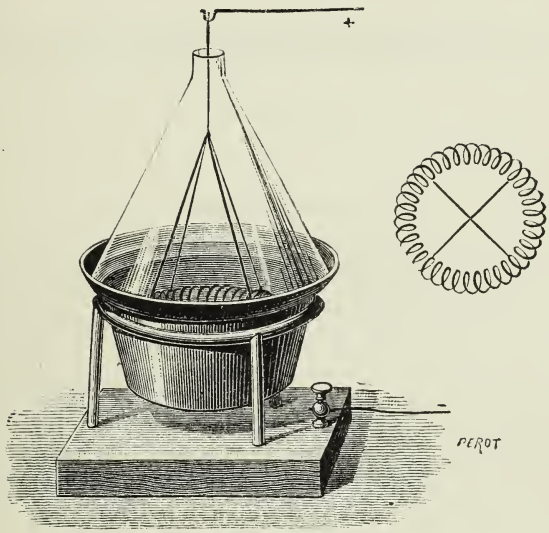


Fig. 164.

spirale de platine qui plonge dans le liquide. Deux éléments de Bunsen (petit modèle), suffisent pour précipiter successivement en deux ou trois heures, le cuivre et le nickel. On se sert également avec succès d'une petite machine de Gramme ou d'une pile thermo-électrique à gaz de Clamond.

S'il reste dans le liquide électrolysé, des traces de plomb ou de fer, il n'en résulte aucun inconvénient; le plomb se dépose sur la spirale de platine sous forme de bioxyde pendant la séparation du cuivre; le fer est précipité par l'ammoniaque à l'état de peroxyde qu'il n'est même pas besoin de filtrer, car si on le laisse nager dans la liqueur, il ne trouble en aucune façon le dépôt du nickel. Il n'est donc pas nécessaire de filtrer les liquides dans le cas du maillechort, mais l'on est obligé de le faire dans le cas où l'on emploie cette méthode, pour le dosage du

[1] *Bulletin de la Société d'encouragement*, t. I, 3e série. Novembre 1874, p. 595.

cuivre, dans les minerais ou dans des alliages contenant du plomb ou de l'étain en proportions notables. Il n'en résulte évidemment pas de complication sérieuse.

La méthode électrolytique pour le dosage du cuivre et du nickel[1], est beaucoup plus exacte que toutes celles qui ont été proposées jusqu'ici pour le dosage de ces deux métaux.

[1] Il est bien évident que le cobalt, associé au nickel, se dépose avec lui ; ils ont la même valeur au point de vue des alliages, et il n'y a pas lieu de chercher à les séparer.

CHAPITRE XXIV

MERCURE

MERCURE, Hg=100.

1532. **Propriétés.** — C'est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il se congèle à —40° et cristallise en octaèdres ; on l'obtient instantanément sous cette forme en le refroidissant au moyen d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther : il constitue alors un métal facile à couper et aussi malléable que le plomb. Il bout à 350° du thermomètre à air, mais sa tension de vapeur décroît rapidement avec la température; à 100°, elle est de $0^{mm},745$ et à 0° de $0^{mm},02$. On le distille néanmoins avec facilité bien au-dessous de sa température ordinaire d'ébullition dans un courant de vapeur d'eau. Sa densité est 13,596 à 0° (Regnault). Celle de sa vapeur 6,976 (Dumas).

1533. **Diffusion de la vapeur de mercure.** — On croyait, jusque dans ces dernières années, que la vapeur émise par le mercure, aux températures ordinaires, formait une couche limitée à une épaisseur de quelques centimètres au-dessus de la surface de ce liquide. Cette opinion résultait d'une expérience bien connue de Faraday, qui avait suspendu une feuille d'or dans un flacon contenant un peu de mercure ; au bout de quelques jours la lame d'or avait blanchi dans le voisinage du mercure et à quelques centimètres seulement de sa surface.

Des expériences récentes de M. Merget montrent que la vapeur de mercure ne fait pas exception aux lois ordinaires de la diffusion ; elle se répand peu à peu dans tout l'espace qui lui est offert. On le constate en se servant d'un papier imprégné de dissolutions de chlorure de platine ou de ses congénères, ou bien encore d'azotate d'argent ammoniacal, que la vapeur de mercure colore en noir, en réduisant le métal. Cette réaction donne ainsi une teinture indélébile, car rien ne peut en-

lever le platine ou l'iridium réduit sans détruire en même temps la matière organique du papier. La sensibilité de ce papier, lorsqu'il est légèrement humide, est extraordinaire ; non-seulement il noircit rapidement quand on le plonge dans un vase contenant du mercure, mais même quand on le place au-dessus d'une plaque de cuivre ou d'argent amalgamé. M. Merget a utilisé cette propriété pour obtenir des épreuves photographiques indélébiles.

Il place un positif sur verre au-dessus d'une plaque de cuivre amalgamée ; la vapeur de mercure émise par cette plaque s'amalgame avec l'argent métallique de l'épreuve, qui devient capable à son tour d'agir sur un papier sensibilisé au platine, ou tout autre métal de cette famille, en reproduisant avec une fidélité remarquable tous les détails de la photographie.

Une autre application tout aussi intéressante de cette diffusion est relative à des études de physiologie végétale. M. Merget place sur une plaque de cuivre amalgamée le limbe d'une feuille, et la recouvre d'un papier sensibilisé ; la vapeur mercurielle se diffuse à travers les stomates ouverts au-dessus de la plaque, pénètre dans le parenchyme, dont elle sort par les stomates de la partie supérieure de la feuille. Les nervures qui ne possèdent pas de stomates se dessinent alors en clair sur le papier, et le parenchyme en noir, en reproduisant un dessin fidèle de la feuille employée. Nous n'avons pas à insister ici sur les conséquences physiologiques que l'on peut tirer de cette expérience que nous avons citée, surtout pour bien montrer la facilité avec laquelle se fait la diffusion du mercure dans les espaces vides qui lui sont offerts.

Les ouvriers employés à l'étamage des glaces sont donc soumis à l'action constante des vapeurs de mercure, et finissent par contracter, malgré toutes les précautions hygiéniques dont on les entoure, d'abord la salivation particulière à cette intoxication, puis le tremblement mercuriel. Ces accidents, que l'on combattrait avec succès, d'après M. Melsens, par l'emploi répété de faibles doses d'iodure de potassium, qui dissout peu à peu le mercure accumulé dans l'économie et l'entraîne hors de l'organisme, amènent souvent la mort des ouvriers après de longues et cruelles souffrances, aussi s'est-on préoccupé, dans ces derniers temps, de supprimer complètement le mercure dans l'étamage des glaces, et de le remplacer par l'argenture.

Le mercure exerce également une action délétère sur les plantes ; ainsi les feuilles des plantes confinées dans une atmosphère ou l'on a placé un vase ouvert contenant du mercure, se flétrissent, noircissent et tom-

bent. M. Boussingault, qui avait fait cette observation antérieurement aux recherches de M. Merget, avait remarqué en outre que la présence simultanée du soufre empêche ces fâcheux effets du mercure dans l'atmosphère, probablement par suite de la production de sulfure de mercure, moins dangereux que le métal lui-même. Il se pourrait donc que le soufre pût être efficacement employé à l'assainissement des espaces confinés où l'on manie le mercure.

1534. **Action des métalloïdes.** — Le mercure s'altère peu à l'air à la température ordinaire ; cependant le mercure des cuves des laboratoires se recouvre à la longue d'une pellicule grisâtre d'oxyde, qui se dissout partiellement dans ce métal ; mais l'oxydation du mercure ne se produit nettement qu'à la température de l'ébullition.

Le chlore attaque le mercure même à froid ; le soufre se combine facilement avec ce métal à une température peu élevée ; l'azote, le phosphore, le silicium, le bore et le carbone ne se combinent pas directement avec lui.

1535. **Action des acides.** — Les acides étendus sont sans action sur le mercure ; l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque même pas à chaud, à moins que l'air n'intervienne, auquel cas il se produit de l'eau et du chlorure de mercure ; mais l'acide sulfurique concentré produit dans ces circonstances de l'acide sulfureux et du sulfate de mercure ; l'acide azotique moyennement concentré donne du bioxyde d'azote pur et de l'azotate de mercure.

1536. **Purification du mercure.** — Le mercure du commerce peut contenir une petite quantité de métaux étrangers, dont on ne peut pas toujours le séparer par la distillation, parce que la vapeur de mercure les entraîne ; il vaut mieux traiter le mercure par l'acide azotique, en chauffant le mélange vers 50 ou 60° ; une portion du mercure se dissout ; mais comme les métaux ordinaires précipitent tous le mercure de ses dissolutions, aucun d'eux ne peut rester dans le mercure dès qu'il s'est produit une certaine quantité d'azotate de ce métal. On lave ensuite le mercure à l'eau distillée et on le sèche.

Si le mercure est simplement sali par de l'oxyde, on peut le purifier en le filtrant à travers un entonnoir très-effilé ; la pellicule d'oxyde reste attachée aux parois de l'entonnoir.

Le mercure souillé par des métaux étrangers ou par de l'oxyde perd la propriété de se rassembler en globules sphériques ; quand on le projette sur une assiette, il donne des globules irréguliers, il mouille le verre et la porcelaine ; c'est ce que l'on entend quand on dit que le mer-

cure *fait la queue*. Il suffit d'amalgamer 1/4000 de plomb à du mercure pour qu'il forme dans les tubes de verre une surface plane.

La distillation du mercure s'opère généralement dans les bouteilles en fer qui servent au transport de ce métal. On y adapte un canon de fusil recourbé dont l'extrémité libre, entourée d'un linge mouillé, touche la surface d'un bain d'eau où la vapeur se condense; on évite de plonger cette extrémité dans l'eau, afin d'éviter les absorptions, qui seraient très-dangereuses.

1537. **Usages.** — On s'en sert pour la construction des thermomètres et des baromètres, la préparation du cinabre et des chlorures de mercure, l'étamage des glaces, la dorure et principalement l'extraction de l'or et de l'argent. On l'emploie aussi en médecine, ordinairement très-divisé dans l'axonge (onguent mercuriel).

Oxydes de mercure.

1538. Le mercure possède deux oxydes salifiables, assez difficiles à classer; on donne au premier la formule Hg^2O, au second la formule HgO, en s'appuyant sur les considérations des chaleurs spécifiques (676) et sur l'insolubilité du sous-chlorure de mercure Hg^2Cl, ce qui le rapproche du sous-chlorure de cuivre.

1539. **Oxydule de mercure** Hg^2O. — On dissout le mercure dans l'acide azotique froid et étendu, afin qu'il ne se produise que de l'azotate de sous-oxyde de mercure; on précipite ensuite ce sel par la potasse. On obtient une poudre noir-verdâtre très-instable, que la lumière solaire ou une température de 100° décompose en mercure métallique et protoxyde de mercure.

1540. **Oxyde de mercure** HgO. — On préparait autrefois l'oxyde rouge de mercure en chauffant le métal à l'ébullition dans un grand matras contenant de l'air; une partie de la vapeur de mercure se condensait sur les parois supérieures du ballon, et retombait dans le liquide en ébullition; mais une autre partie de la vapeur se transformait peu à peu en écailles cristallines et transparentes d'un beau rouge foncé, comme dans l'expérience de Lavoisier. Cette matière portait le nom de *précipité per se*. On prépare aujourd'hui l'oxyde de mercure en décomposant par la chaleur l'azotate de protoxyde de mercure dans un creuset de terre. Il faut chauffer modérément jusqu'au moment où il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, car l'oxyde de mercure se décompose rapidement au rouge. On l'obtient également en précipitant le sublimé

corrosif (HgCl) par la potasse. L'oxyde préparé par voie sèche est une poudre rougeâtre cristalline ; celui qui est préparé par voie humide est jaune orangé. Sous cette seconde forme, l'oxyde de mercure jouit de propriétés chimiques plus énergiques que sous la première : ainsi, par exemple, il est attaqué par le chlore sec à la température ordinaire, tandis que l'oxyde rouge ne l'est pas ; il se combine à froid avec l'acide oxalique qui n'agit pas sur l'oxyde rouge.

L'oxyde de mercure est légèrement soluble dans l'eau, cette dissolution verdit le sirop de violettes ; c'est un oxydant énergique qui sert à préparer l'acide hypochloreux.

On l'emploie quelquefois en médecine, mélangé à des corps gras, sous forme de pommade.

CHLORURES DE MERCURE

Sous-chlorure de mercure (calomel), Hg^2Cl.

1541. **Préparation.** — On chauffe un mélange de sulfate d'oxyde de mercure avec autant de mercure qu'il en contient et du sel marin ; il se forme du sulfate de soude, qui reste dans le vase, et du protochlorure de mercure, qui distille :

$$HgO,SO^3 + Hg + NaCl = NaO,SO^3 + Hg^2Cl.$$

Actuellement, on fait arriver la vapeur du protochlorure dans un vaste récipient, en même temps que de la vapeur d'eau. Le sous-chlorure se condense sous forme de poussière impalpable, et le protochlorure qui pourrait s'être formé est dissous dans l'eau. On le lave jusqu'au moment où l'eau de lavage ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré.

1542. **Propriétés.** — Le calomel sublimé est une masse lourde (D=7,17), incolore, cristalline et transparente, qui donne une poudre jaune pâle. Il constitue parfois des cristaux isolés, qui sont des prismes carrés, doués d'un pouvoir réfringent considérable. Le calomel à la vapeur est une poudre blanche très-pesante ; sa densité de vapeur est de 8,26.

Le sous-chlorure de mercure est l'un des corps les plus insolubles dans l'eau que nous connaissions ; de l'eau contenant 1 gramme d'acide chlorhydrique par 50 litres de liquide donne un précipité appréciable dans les sels de sous-oxyde de mercure ; on peut néanmoins en dissoudre

de grandes quantités dans l'azotate d'oxyde de mercure, où il cristallise par refroidissement comme le chlorure d'argent (Hⁱ Debray). Il se décompose en chlorure de mercure, HgCl, et en mercure métallique, quand on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique, ou quand on le fait chauffer avec des chlorures alcalins. Ce fait a une grande importance au point de vue médical : le calomel est un médicament employé à dose assez forte, il importe donc de ne pas le mettre en présence des chlorures dans l'économie, car le sublimé corrosif est un poison d'une extrême violence.

Le sous-chlorure de mercure noircit lorsqu'on le met au contact de l'ammoniaque liquide et des alcalis à chaud, c'est même de cette propriété que lui est venu son nom de Calomel. La lumière produit à la longue le même effet en le décomposant en chlorure de mercure HgCl, et mercure métallique divisé. Le chlore le transforme rapidement en bichlorure, les oxydants comme l'acide azotique en bichlorure et sel de bioxyde de mercure.

Il est employé en médecine comme vermifuge et purgatif.

Protochlorure de mercure (sublimé corrosif), HgCl.

1543. **Préparation**, — On chauffe dans une fiole à fond plat, et sur un bain de sable, un mélange intime de sulfate d'oxyde de mercure et de sel marin, auquel on ajoute d'ordinaire un peu de bioxyde de manganèse. Il se sublime du protochlorure, qui vient se condenser sur les parties supérieures et plus froides de la fiole ; il reste au fond du sulfate de soude :

$$HgO,SO^3 + NaCl = HgCl + NaO,SO^3.$$

Le bioxyde de manganèse sert à transformer le sel d'oxydule en sel d'oxyde, dans le cas où l'on aurait un mélange des deux sels ; on évite ainsi la production du calomel.

1544. **Propriétés et usages**. — Le chlorure sublimé est en masses blanches, transparentes et pesantes (D=6,5) ; il entre en fusion à 262° et bout à 295°. Sa densité de vapeur est 9,42.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui ne dissolvent pas le sous-chlorure. Toutefois il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et par refroidissement, il se dépose en beaux cristaux anhydres (prismes droits rhomboïdaux). L'alcool en dissout deux fois et demie son poids, l'éther le tiers. Cette dernière propriété permet,

dans les expertises légales, de séparer le bichlorure de mercure des liquides contenant des matières organiques.

D'après M. Poggiale	100 parties dissolvent	6,57	de chlorure à	10°
—	—	7,59	—	20°
—	—	11,34	—	50°
—	—	24,3	—	80°
—	—	53,96	—	100°

C'est un poison extrêmement énergique ; son contre-poison est le blanc d'œuf (albumine). Il coagule, en effet, cette substance et forme avec elle un produit insoluble, qu'on élimine de l'estomac en faisant vomir le malade. Toutefois le remède n'est efficace que s'il est promptement administré.

Le produit résultant de l'action de l'albumine sur le sublimé corrosif est complétement imputrescible ; de là le principal usage du chlorure de mercure, qui sert à conserver les objets d'histoire naturelle et d'anatomie. On l'emploie aussi en médecine, à très-petite dose.

1545. **Combinaisons du chlorure de mercure. Chloromercurates.** — Le chlorure de mercure se combine avec un grand nombre de chlorures métalliques, et même en diverses proportions avec un même chlorure. On obtient facilement tous ces composés en faisant évaporer la solution contenant le mélange à proportion convenable des deux chlorures. Nous n'indiquons ici que les formules des principaux chlorures doubles ou *chloromercurates*.

$KCl+HgCl+HO$	Chloromercurates de potassium.
$KCl+2HgCl+2HO$	
$KCl+4HgCl+4HO$	
$NaCl+2HgCl+4HO$	Chloromercurate de sodium.
$AzH^4Cl+HgCl+HO$	Chloromercurates d'ammonium.
$AzH^4Cl+2HgCl+2HO$	
$BaCl+2HgCl+4HO$	Chloromercurate de barium.
$SrCl+2HgCl+2HO$	Chloromercurate de strontium.
$CaCl+2HgCl+6HO$	Chloromercurates de calcium.
$CaCl+5HgCl+8HO$	
$MgCl+HgCl+6HO$	Chloromercurates de magnésium.
$MgCl+3HgCl+HO$	
$MnCl+HgCl+4HO$	Chloromercurate de manganèse.
$FeCl+HgCl+4HO$	Chloromercurate de fer.
$ZnCl+HgCl+4HO$	Chloromercurate de zinc.

Ces 3 derniers sont isomorphes.

Il se combine aussi avec divers sels ; ainsi le mélange de dissolutions bouillantes de chlorure de mercure et de bichromate de potasse laisse

déposer, par refroidissement, des prismes droits rhomboïdaux de couleur rouge, qui, d'après Millon, ont pour formule :

$$KO,2CrO^3+HgCl.$$

M. Wöhler a fait connaître une combinaison d'acétate de cuivre et de chlorure de mercure, en cristaux d'un bleu vif, peu soluble dans l'eau froide :

$$2CuO,C^4H^3O^3+2HgCl.$$

M. Baudrimont a obtenu une combinaison fusible et volatile vers 200°, en belles aiguilles nacrées, de perchlorure de phosphore et de bichlorure de mercure :

$$(3HgCl+PhCl^5.)$$

1546. **Oxychlorures.** — Il existe aussi de nombreux oxychlorures, que l'on obtient : 1° en décomposant le chlorure de mercure par un alcali ou un carbonate alcalin en quantité insuffisante ; 2° en faisant digérer à chaud ou même à froid une solution de chlorure de mercure avec de l'oxyde jaune de mercure ; 3° dans l'action du chlore, sur un excès d'oxyde. (Préparation de l'acide hypochloreux).

Ces oxychlorures $2HgO,HgCl$ — $3HgO,HgCl$ — $4HgO,HgCl$ — $6HgO,HgCl$, ordinairement cristallisés, affectent des états isomériques différents ; un même oxychlorure ($2HgO,HgCl$ par exemple) peut être rouge ou noir. L'action de la potasse sur la variété noire fournit de l'oxyde rouge et de l'oxyde jaune sur la variété rouge.

Bromures de mercure.

1547. Il existe deux bromures Hg^2Br et $HgBr$ qui correspondent en tous points aux deux chlorures ; le bromure $HgBr$, en se combinant aux bromures métalliques et à l'oxyde HgO, donne des combinaisons correspondant à celles que nous venons d'indiquer.

Iodures de mercure.

1548. **Sous-iodure.** — On l'obtient en précipitant l'azotate mercureux en excès par l'iodure de potassium, ou bien encore en triturant ensemble 127 parties d'iode (1 équivalent) avec 200 de mercure (2 équivalents), et un peu d'alcool. On lave ensuite à l'alcool bouillant la pâte verte ainsi obtenue et on la sèche.

Poudre verte insoluble dans l'eau, que la lumière, les iodures, les

chlorures alcalins, ou l'acide chlorhydrique, décomposent bien plus facilement que le sous-chlorure en mercure métallique et iodure. On peut le fondre sans altération; mais si on le distille, il se décompose partiellement et donne un peu de protoiodure.

Protoiodure de mercure HgI.

1549. **Préparation et propriétés.** — On l'obtient sous forme de poudre rouge, en précipitant une solution d'un sel de bioxyde de mercure par de l'iodure de potassium. Il faut employer un équivalent de sel de mercure (135gr,5 de chlorure p. exemple) pour un équivalent (164gr) d'iodure de potassium, parce que le précipité se redissout dans un excès de l'un ou de l'autre sel.

Mitscherlich a obtenu cet iodure en octaèdres à bases carrées d'une belle couleur rouge, en saturant à chaud une dissolution concentrée de sel marin, ou bien d'iodure de potassium, par de l'iodure de mercure, et en laissant refroidir lentement la liqueur. Dans le dernier cas, il reste dans la liqueur un composé KI,2HgI,3HO que l'on peut obtenir en cristaux jaunes brillants par évaporation.

L'iodure de mercure est lourd (D=6,7). Chauffé, il jaunit vers 150°, fond à 238° en un liquide jaune foncé qui se prend en une masse cristalline par refroidissement; à une température plus élevée, il se volatilise et se condense en cristaux jaunes (prismes rhomboïdaux droits) qui sont quelquefois mélangés d'octaèdres rouges. L'iodure de mercure est donc dimorphe, mais la modification jaune a peu de stabilité au-dessous de 150°; le frottement, la pression, un refroidissement rapide ou le contact d'un cristal rouge, suffisent pour transformer l'iodure jaune en iodure rouge. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement sensible de chaleur.

La vapeur de l'iodure de mercure est sensiblement incolore et quand on la chauffe un peu fortement, elle offre un exemple bien net de dissociation. On voit, en effet, dans la partie fortement chauffée du tube qui contient la vapeur, apparaître la couleur violette de l'iode; cette coloration disparaît quand on enlève la flamme, par suite de la recombinaison totale de l'iode et du mercure à une température moins élevée (H. Sainte-Claire Deville).

L'iodure de mercure est peu soluble dans l'eau froide (1/150 environ), il se dissout en beaucoup plus grande quantité dans les hydracides, les

sels ammoniacaux, les chlorures alcalins. Par refroidissement l'iodure se dépose parfois en cristaux jaunes de ces dissolutions.

L'alcool chaud dissout l'iodure mercurique en donnant une solution incolore ; si on la refroidit rapidement, elle laisse déposer des cristaux jaunes ; lentement, des cristaux rouges. L'éther dissout peu d'iodure de mercure.

1550. **Iodomercurates.** — L'iodure de mercure peut se combiner avec l'acide iodhydrique ou les iodures alcalins, en donnant des combinaisons solubles, souvent décomposables par l'eau qui en précipite de l'iodure rouge. Nous donnons seulement les formules des principaux iodomercurates.

$2HgI,HI$	Acide iodo mercurique.
$2HgI,KI,3HO$	Iodomercurate de potassium.
$3HgI,NaI+Aq$	Iodomercurates de sodium.
$2HgI,NaI+Aq$	
$2HgI+AzH^4I+HO$	Iodomercurates d'ammonium.
$HgI+AzH^4I$	
$2HgI+MI$	Iodomercurates de barium, de strontium,
$HgI+MI$	de calcium, et de magnésium.
$2HgI+Hg^2I$	(Iodure de mercure intermédiaire).

1551. **Autres composés.** — Il existe un iodobromure et des iodochlorures de mercure Hg^2IBr, Hg^2ICl ou $(HgCl+HgI)$ et Hg^3ICl^2 ou $(2HgCl+HgI)$; un oxyiodure $3HgO,HgI$.

Fluorure de mercure.

1552. L'oxyde de mercure récemment précipité se dissout dans l'acide fluorhydrique avec dégagement de chaleur ; à un certain moment, il cesse de se dissoudre, et se transforme en une poudre cristalline jaune d'oxyfluorure $HgO,HgFl+HO$. La solution fluorhydrique d'oxyde de mercure laisse déposer, quand on l'évapore, ce même oxyfluorure en cristaux jaunes que l'eau décompose lentement en oxyde et acide fluorhydrique ; la chaleur produit le même effet ($HgO,HgFl+HO=2HgO+HFl$).

M. Frémy a cependant obtenu un fluorure hydraté en longues aiguilles incolores en évaporant une solution fortement fluorhydrique d'oxyde de mercure ; l'eau et la lumière transforment ce fluorure en oxyfluorure jaune.

On connaît un fluorure double de mercure et de silicium $HgFl,SiFl^2+6HO$ et un oxyfluorure double $HgO,HgFl,SiFl^2+3HO$ qui se produisent en saturant plus ou moins complétement par de l'oxyde de mercure, une solution d'acide hydrofluosilicique.

Cyanure de mercure.

1553. **Préparation.** — On obtient ce corps en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse avec 1 partie d'oxyde de mercure et 8 parties d'eau; on fait bouillir jusqu'au moment où la masse prend une teinte brune par suite de la production d'oxyde de fer; on filtre, le cyanure se dépose par refroidissement en cristaux prismatiques incolores.

On peut aussi le préparer en faisant réagir sur l'oxyde jaune de mercure, l'acide cyanhydrique faible obtenu en distillant du cyanoferrure de potassium avec de l'acide sulfurique étendu.

1554. **Propriétés.** — Le cyanure de mercure est blanc, il cristallise en prismes à base carrée anhydres, tantôt opaques et tantôt transparents. Il est très-soluble dans l'eau bouillante, sa dissolution est neutre, ce qui n'arrive jamais pour d'autres sels de mercure, il est peu soluble dans l'alcool. C'est un poison extrêmement violent.

Le cyanure de mercure n'est pas décomposé par les bases solubles, comme le chlorure de mercure; au contraire, l'oxyde de mercure décompose le cyanure de potassium en produisant du cyanure de mercure et de la potasse. Mais il est facilement décomposé par les hydracides; l'acide azotique le dissout sans l'altérer.

Le cyanure de mercure se combine avec l'oxyde de mercure, les chlorures métalliques, les iodures, un grand nombre d'azotates, quelques chromates, acétates, formiates, etc., et enfin avec les cyanures, avec lesquels il forme des cyanomercurates. Ceux qui contiennent des cyanures alcalins ou alcalino-terreux sont solubles et cristallisables, les autres, insolubles, s'obtiennent par double décomposition.

SULFURES DE MERCURE.

1555. Le sous-sulfure Hg^2S se forme quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de sous-oxyde; mais comme le sous-oxyde, il est peu stable, il se décompose facilement en sulfure de mercure, HgS, et en mercure métallique; le sulfure de mercure HgS est beaucoup plus important.

Sulfure de mercure (cinabre) HgS.

1556. **Préparation.** — On l'obtient par voie humide, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un sel d'oxyde de mer-

cure ; mais on le prépare ordinairement par voie sèche, en chauffant doucement 1 partie de soufre avec 6 parties de mercure dans un petit creuset de terre, il se forme une matière noirâtre (*éthiops minéral*), qu'on distille ensuite. Le produit de cette distillation est d'un rouge violacé quand il est en masse, mais sa poussière est d'un rouge clair très-vif. C'est le cinabre artificiel, identique au cinabre naturel.

1557. **Propriétés.** — Le bisulfure de mercure est donc noir s'il est amorphe, ou rouge et cristallin quand il a été distillé ; sa densité à ce dernier état est très-considérable, 8 environ. Chauffé au contact de l'air, il brûle avec la flamme du soufre, en donnant de l'acide sulfureux et du mercure métallique qui distille. L'acide azotique agit à peine sur lui, il en est de même de l'acide chlorhydrique, mais l'eau régale l'attaque facilement. L'acide iodhydrique le décompose même à froid s'il est concentré en donnant de l'acide sulfhydrique et de l'iodure de mercure, Il est décomposé à chaud par le fer, l'étain et l'antimoine. Dans la nature on trouve le cinabre en cristaux rouges transparents, semblables à ceux du quartz et doués des mêmes propriétés optiques.

1558. **Vermillon.** — C'est une variété de cinabre, d'une couleur rouge très-vive et très-résistante à l'action de la lumière, que l'on prépare en faisant chauffer à 50 ou 55°. dans un vase en fer, 300 parties de mercure, 114 de soufre et 75 de potasse dissoute dans 450 parties d'eau. La masse, d'abord noire, prend peu à peu une belle teinte rouge ; on recueille le vermillon sur un filtre, et on le lave. On fabrique à Paris de grandes quantités de vermillon par ce procédé.

1559. **Combinaisons du sulfure de mercure.** — Le sulfure de mercure s'unit à presque tous les composés binaires du mercure et à plusieurs sels. Aussi, lorsqu'on traite par un courant d'acide sulfhydrique un sel mercurique, on n'obtient pas immédiatement un précipité noir de sulfure de mercure (sauf le cas du cyanure); il se forme d'abord des précipités blancs ou jaunes qui sont des composés doubles, qu'un excès d'acide sulfhydrique décompose complétement avec production de sulfure noir de mercure. Ce fait a une grande importance au point de vue de l'analyse.

Dans la préparation du vermillon, il se forme un sulfure soluble de potassium et de mercure $HgS+KS+6HO$ qu'on ne peut reproduire par la combinaison directe des deux sulfures, car le sulfure de mercure est insoluble dans les sulfures alcalins. En remplaçant la potasse par la soude, on obtient le composé $HgS+NaS+8HO$.

Séléniure de mercure.

1560. On trouve dans la nature le séléniure de mercure (tiemannite) associé au séléniure de plomb; c'est une matière rare que l'on peut reproduire directement en précipitant le bichlorure de mercure par l'acide sélénhydrique. Il existe aussi un sulfoséléniure $HgSe,4HgS$.

Azoture de mercure $AzHg^3$.

1561. M. Plantamour a obtenu ce composé en saturant de gaz ammoniac à froid l'oxyde jaune de mercure bien desséché; on porte ensuite l'oxyde à 130°, et l'on continue à faire passer le courant d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau. Le produit est mis ensuite en digestion à froid avec de l'acide azotique qui lui enlève l'oxyde de mercure ou le mercure qu'il peut contenir.

C'est une poudre d'un brun foncé violemment explosible. L'hydrate de potasse en dégage de l'ammoniaque, l'acide azotique concentré le transforme en azotate de mercure ammoniacal.

Phosphure de mercure.

1562. Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une solution de chlorure de mercure en laissant un excès de ce dernier sel, il se forme un précipité jaune qui a pour formule $3(HgCl)+PhHg^3+Aq$, et que l'eau bouillante décompose en mercure métallique, acide chlorhydrique et acide phosphoreux

$$PhHg^6Cl^3+6HO=3HCl+PhO^3,3HO+6Hg.$$

Cette décomposition a lieu lentement à froid, et c'est aussi le résultat de la réaction du phosphure d'hydrogène sur le chlorure de mercure quand ce dernier sel n'est pas en excès.

L'hydrogène arsénié forme dans les mêmes circonstances un composé du même genre $HgCl+HgAs$ que l'eau décompose en acide chlorhydrique, acide arsénieux, arsenic et mercure.

L'arsenic se combine directement au mercure, et donne un composé mal défini.

PRINCIPAUX SELS DE MERCURE.

Ce sont les azotates et les sulfates, nous dirons aussi quelques mots des phosphates, chromate et tungstate.

Azotates mercureux.

1563. **Azotate neutre**, Hg^2O,AzO^5+2HO. — Lorsqu'on fait digérer à froid un excès de mercure avec de l'acide azotique étendu de la moitié de son volume d'eau, il se forme d'abord des cristaux appartenant au prisme rhomboïdal oblique, qui répondent à la formule :

$$Hg^2O,AzO^5+2HO.$$

1564. **Azotates basiques.** — Mais si cette action est longtemps prolongée, ces premiers cristaux disparaissent peu à peu, et sont remplacés par des cristaux volumineux, transparents et cristallisables à l'air, qui sont des prismes rhomboïdaux droits, ayant pour formule :

$$4Hg^2O,3AzO^5,HO.$$

Les eaux mères de ces deux azotates sont fortement acides ; bouillies pendant quelques heures avec du mercure, elles donnent par refroidissement des cristaux incolores d'un sel plus basique encore

$$5Hg^2O,3AzO^5,2HO \text{ (Prisme doublement oblique)}$$

qui a été découvert par M. Marignac.

Ces azotates ne se dissolvent que dans une eau chargée d'acide azotique comme l'azotate de bismuth; au contact d'une grande quantité d'eau même froide, ils se dédoublent en un sel acide soluble et un azotate bi-basique insoluble de couleur jaune. Ce précipité était connu autrefois sous le nom de *turbith nitreux*, il a pour formule :

$$2Hg^2O,AzO^5,HO$$

par une ébullition prolongée avec beaucoup d'eau, on peut le transformer (ainsi que tous les sels mercureux) en mercure et sel mercurique.

Azotate mercuroso-mercurique.

1565. L'azotate mercureux neutre exposé à l'air jaunit peu à peu en absorbant de l'oxygène, il se transforme alors d'après Gerhardt en un mélange de deux azotates basiques,

$$2Hg^2O,AzO^5+4HgO,AzO^5.$$

Ce sel se forme également lorsqu'on fond l'azotate mercureux neutre, par suite de la décomposition d'une partie de l'acide azotique, ou bien

encore lorsqu'on fait bouillir une partie de mercure avec 1 partie 1/2 d'acide azotique de densité 1, 2. Cet acide étant peu concentré, il ne tarde pas à se former à l'ébullition un sel basique qui s'oxyde partiellement au contact de l'acide azotique.

Azotates mercuriques.

1566. **Azotate neutre** $2(HgO,AzO^5),HO$. — Ce sel se forme quand on fait bouillir du mercure ou un des sels précédents avec un excès d'acide azotique; on évapore la liqueur incolore à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse, on l'abandonne ensuite sous une cloche contenant de la chaux vive jusqu'à cristallisation.

On obtient ainsi des cristaux déliquescents. Cette même liqueur sirupeuse refroidie à — 15° donnerait l'azotate neutre avec 8 équivalents d'eau d'hydratation.

1567. **Azotate bibasique** $2HgO,AzO^5,HO$. — Il est bien évident que la dissolution de l'oxyde de mercure dans l'acide azotique en excès donnerait le même sel ; mais si l'on sature à chaud l'acide azotique étendu de son volume d'eau, et qu'on abandonne la liqueur au repos, elle laisse déposer peu à peu des aiguilles appartenant au système rhombique d'azotate bibasique (Marignac).

1568. **Azotate tribasique** $3HgO,AzO^5$. — Ces deux azotates, comme la plupart des sels de mercure, ne se dissolvent que dans l'eau contenant une quantité suffisante d'acide azotique ; l'eau pure les décompose en sel acide soluble et azotate tribasique insoluble.

D'après Millon, ce sel est blanc quand il est exempt de sous-oxyde, mais le plus souvent il est jaune parce que l'azotate décomposé par l'eau, contenait une certaine quantité de sous-oxyde. Des lavages prolongés à l'eau bouillante le transforment facilement en oxyde rouge de mercure.

1569. **Combinaisons de l'azotate de mercure.** — Il donne avec l'iodure et le cyanure des combinaisons cristallisées :

$$2HgI+HgO,AzO^5 \quad \text{et} \quad HgI+HgO,AzO^5, \quad HgCy+HgO,AzO^5,2HO$$

et une combinaison amorphe avec le sulfure de mercure.

Sulfates de mercure.

1570. **Sulfate mercureux** Hg^2O,SO^3. — On le prépare en chauffant doucement du mercure avec de l'acide sulfurique concentré, la liqueur

se remplit de petits prismes incolores que l'on sépare par décantation de l'excès d'acide et qu'on lave avec un peu d'eau froide. Il se dissout dans 500 parties d'eau froide et 300 d'eau bouillante, mais par une ébullition prolongée, il se décompose en mercure et sulfate mercurique. Il fond vers 300° en dégageant beaucoup d'acide sulfureux, il se forme alors de l'oxyde de mercure HgO, qui reste combiné au sulfate mercureux non décomposé. Cette facile décomposition du sulfate mercureux explique pourquoi par l'ébullition prolongée de l'acide sulfurique en excès avec du mercure, on n'obtient que du sulfate mercurique.

1571. **Sulfate mercurique neutre** HgO,SO^3. — On fait bouillir 5 parties d'acide concentré avec 3 parties de mercure, et quand tout le mercure a disparu, on chasse l'excès d'acide par la chaleur après y avoir ajouté un peu d'acide azotique pour bien oxyder le mercure. Poudre cristalline, anhydre, déliquescente, décomposable au rouge seulement en acide sulfurique et oxyde mercurique. L'eau le décompose en sulfate acide et sulfate tribasique jaune, $3HgO,SO^3$ qui est le turbith minéral.

Cette décomposition suit la loi que M. Ditte a fait connaître pour le nitrate de bismuth (1435); l'eau en agissant à 12°, par exemple, sur le sulfate neutre de mercure, le décompose en sous-sulfate et acide libre jusqu'à ce que la liqueur contienne 67 grammes d'acide sulfurique par litre. A partir de ce moment, le sulfate neutre que l'on ajoute à la liqueur s'y dissout sans décomposition. Si on élève la température d'une telle dissolution, supposée bien limpide, il s'y manifeste un précipité jaune de sous-sulfate parce que la quantité d'acide libre qui limite la décomposition croît avec la température. La présence d'autres acides ne change rien au phénomène.

Une liqueur contenant à 12° moins de 67 grammes d'acide sulfurique par litre, dissout seulement le sous-sulfate. La quantité de ce sel qui se dissout dans l'acide sulfurique étendu ou dans tout autre acide, croît régulièrement avec la quantité de ce dernier.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et cyanhydrique déplacent facilement l'acide sulfurique des dissolutions acides de sulfate de mercure; la même réaction a lieu par voie sèche. C'est une exception remarquable aux lois de Berthollet.

1572. **Sulfate tribasique de mercure.** — Nous avons vu comment on le préparait. C'est un sel dense ($D = 6,44$) peu soluble dans l'eau ($\frac{1}{2000}$ à froid et $\frac{1}{600}$ à 100°), beaucoup plus soluble dans les acides étendus; il cristallise en petits rhomboèdres transparents.

Phosphates de mercure.

1573. **Phosphate mercureux.** — Le phosphate de sous-oxyde de mercure est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau ; il se décompose par la chaleur et laisse un résidu d'acide phosphorique. Cette propriété permet de séparer facilement l'acide phosphorique des alcalis et des bases de protoxyde ; on traite à chaud le phosphate dissous dans l'acide azotique, par le mercure maintenu en léger excès ; il se forme du phosphate mercureux et de l'azotate alcalin ou métallique, que l'on sépare par des lavages à l'eau. Il est facile de séparer par l'acide chlorhydrique le sous-oxyde de mercure dissous, et d'obtenir l'azotate alcalin ou métallique exempt de mercure. Avec l'acide chlorhydrique on peut également séparer l'acide phosphorique soluble du chlorure mercureux insoluble.

1574. **Phosphate mercurique.** — Le phosphate mercurique est un sel insoluble comme le précédent ; il est sans intérêt.

Tungstate mercureux.

1575. Le tungstate mercureux Hg^2O,TuO^3, est un précipité jaune, tellement insoluble dans l'eau, qu'on l'emploie souvent pour le dosage des tungstates solubles. On l'obtient par double décomposition ; il suffit de le calciner pour obtenir l'acide tungstique dans un grand état de pureté.

Les autres tungstates de mercure n'ont point d'intérêt.

Chromates de mercure.

1576. **Chromates mercureux.** — En mélangeant des dissolutions de chromate de potasse et d'azotate mercureux, on obtient un précipité rouge sombre de chromate mercureux basique, $4Hg^2O,3CrO^3$, qui, chauffé avec un peu d'acide azotique, se transforme en une poudre cristalline, d'un rouge magnifique de sel neutre, Hg^2O,CrO^3. La calcination de ce sel donne un oxyde de chrome d'une belle nuance.

1577. **Chromates mercuriques.** — Lorsqu'on sature de l'acide chromique par de l'oxyde jaune de mercure, on obtient un chromate neutre, HgO,CrO^3, qui cristallise en prismes grenat foncé.

Lorsqu'on verse une dissolution de bi-chromate de potasse dans de l'azotate mercurique, on obtient un précipité brun foncé de chromate tribasique $(HgO)^3,CrO^3$. Il existe même un chromate quadribasique

$(HgO)^4,CrO^3$; tous ces sels sont décomposés par l'action de la chaleur en mercure, oxygène et sesquioxyde de chrome.

COMPOSÉS AMMONIO-MERCURIQUES.

L'action de l'ammoniaque sur les composés du mercure, donne naissance à des composés blancs ou jaunes, plus ou moins complexes, mais que l'on peut toujours envisager comme résultant de l'union des composés binaires ou salins de ce métal, soit avec l'ammoniaque, soit avec des produits dérivés de ce corps par la substitution du mercure à un ou plusieurs équivalents d'hydrogène (amidures, azotures).

1578. **Produits contenant de l'ammoniaque.** — Comme exemple de corps où entre l'ammoniaque, nous citerons le bromure

$$(HgBr)^2,AzH^3,$$

obtenu par l'absorption directe de l'ammoniaque par le bromure ; les iodures

$$HgI,AzH^3 \quad \text{et} \quad 2(HgI),AzH^3$$

obtenus de la même manière ; les sulfates

$$(HgO,SO^3,AzH^3), \quad (2HgO,SO^3,AzH^3) \quad \text{et} \quad (3HgO,SO^3,AzH^3),$$

sels cristallisés et décomposables par l'eau, que Millon a obtenus par l'action ménagée de l'ammoniaque sur le sulfate de mercure.

1579. **Produits contenant l'amidure** AzH^2Hg. — Lorsqu'on verse du chlorure de mercure HgCl dans un excès d'ammoniaque, il se forme un précipité insoluble, connu des anciens chimistes sous le nom de *précipité blanc*, et dont la composition peut se représenter par la formule $HgCl,AzH^2Hg$ [1]. L'ammoniaque mercurée AzH^2Hg s'appelle *amidure de mercure.*

Lorsque le bichlorure est en grand excès par rapport à l'ammoniaque, il se forme un autre composé représenté par la formule $3HgCl,AzH^2Hg$.

Mais le composé le plus important est formé par l'union de l'amidure avec 3 équivalents d'oxyde de mercure $(HgO)^3AzH^2Hg$; ce composé constitue une base véritable, l'oxyde ammonio-mercurique de Millon, dont nous parlerons tout à l'heure.

[1] On peut faire dériver ce composé du chlorure d'ammonium, il est moins facile de formuler ceux du paragraphe suivant dans la même hypothèse.

1580. **Composés contenant de l'azoture de mercure** $AzHg^3$. — Le *précipité blanc*, chauffé à 360°, se décompose en donnant de l'ammoniaque, du sous-chlorure de mercure ammoniacal $(Hg^2Cl)^2AzH^3$ qui se sublime, et un résidu rouge cristallin $Hg^2Cl,AzHg^3$ (Mitscherlich). Il en existe d'autres que nous ne pouvons mentionner ici.

Oxyde ammonio-mercurique.

1581. **Préparation et propriétés.** — L'oxyde ammonio-mercurique $3HgO,AzH^2Hg+Aq$, découvert par Thénard et Fourcroy, n'est bien connu que depuis les travaux de Millon. Il prend naissance dans l'action de l'ammoniaque caustique sur l'oxyde de mercure ; avec la variété rouge l'action est lente ; elle est très-rapide avec l'oxyde précipité, il en résulte un corps jaunâtre, légèrement explosif par le choc, insoluble dans l'eau et l'alcool, qui jouit de propriétés basiques très-marquées. Humide, il absorbe l'acide carbonique avec lequel il forme un carbonate blanc ; il s'unit à tous les acides et peut même chasser l'ammoniaque de ses combinaisons, comme le font la chaux et la baryte. La potasse le déplace à raison de son insolubilité, sans le décomposer ; elle ne le détruit en en dégageant de l'ammoniaque que par une ébullition prolongée.

L'oxyde ammonio-mercurique résulte de l'union de 4 équivalents d'oxyde de mercure avec 1 équivalent d'ammoniaque et 2 équivalents d'eau, mais si on le dessèche à 130°, il devient brun en perdant 3 équivalents d'eau, dont un résulte évidemment de l'union de l'oxygène de l'oxyde de mercure avec de l'hydrogène de l'ammoniaque, de sorte que la base anhydre peut être considérée comme résultant de l'union d'un équivalent d'amidure de mercure avec 3 d'oxyde. La base anhydre, comparable à la chaux et à la baryte, est donc $3HgO,AzH^2Hg$, son hydrate doit s'écrire dans cette hypothèse

$$3HgO,AzH^2Hg+3HO.$$

La composition générale de ses sels est exprimée par la formule

$$(3HgO,AzH^2Hg),A,$$

A, représentant un équivalent d'un acide quelconque.

Sels ammonio-mercuriques.

On les obtient par l'union directe de la base et de l'acide, mais ils se forment aussi dans l'action de l'ammoniaque sur la plupart des sels mercuriques. Nous indiquerons ici les plus intéressants.

1582. **Azotate ammonio-mercurique** (Sel de Soubeiran). — Cet azotate s'obtient en traitant l'azotate mercurique par l'ammoniaque concentrée ; c'est un sel blanc insoluble qui a pour formule

$$(3HgO,AzH^2Hg)AzO^5+HO.$$

(D'après Kane, il serait anhydre).

Le sel de Soubeiran, bouilli avec de l'azotate d'ammoniaque en solution concentrée, se dissout et laisse déposer des cristaux d'un jaune pâle d'un sel double

$$AzH^4O,AzO^5+(3HgO,AzH^2Hg)AzO^5 \text{ (Mitscherlich)},$$

ou des aiguilles brillantes d'un autre sel double découvert par Kane :

$$2(AzH^4O,AzO^5)+(3HgO,AzH^2Hg)AzO^5.$$

1583. **Sulfate ammonio-mercurique** (Turbith ammoniacal). — C'est une poudre blanche, légère, que l'on obtient en traitant le sulfate neutre de bioxyde par un excès d'ammoniaque caustique. Sa formule est

$$(3HgO,AzH^2Hg)SO^3.$$

1584. **Carbonate et phosphate.** — On connaît encore un carbonate de la même base, qui se forme quand on fait agir sur l'oxyde de mercure, du carbonate d'ammoniaque au lieu d'ammoniaque caustique, et un phosphate tribasique contenant un équivalent de la base de Millon,

$$2HgO(3HgO,AzH^2Hg)PhO^5+2HO,$$

résultant de l'action du phosphate d'ammoniaque ordinaire sur l'oxyde de mercure.

1585. **Chlorure et iodure ammonio-mercurique.** — La réaction de l'ammoniaque sur le bichlorure de mercure en excès, donne un précipité blanc, qui, lavé à l'eau bouillante, se transforme en chlorure jaune de la base de Millon.

$$2HgO,HgCl,AzH^2Hg.$$

Cette formule ne diffère en effet de celle de l'oxyde, que par le remplacement d'un équivalent d'oxygène par un équivalent de chlore.

De même, l'iodure de mercure, par une ébullition prolongée avec l'ammoniaque concentrée, donne un résidu brun pourpré de l'iodure correspondant

$$2HgO,HgI,AzH^2Hg.$$

AMALGAMES

1586. Le mercure forme des amalgames avec la plupart des métaux, toutefois il est sans action directe sur les métaux réfractaires, fer, nickel, cobalt, platine et congénères, sur l'aluminium et le glucinium, mais il dissout facilement les autres métaux ; on peut néanmoins amalgamer le fer et le platine en réduisant ces métaux par la pile, le mercure servant d'électrode négative.

On obtient encore des amalgames par l'action d'un amalgame alcalin sur les solutions salines concentrées ou sur les métaux eux-mêmes. Ainsi, le fer, le platine, l'aluminium, s'amalgament superficiellement quand on les plonge dans l'amalgame d'ammonium ou de sodium, en présence de l'eau (Cailletet).

L'amalgamation des métaux produit tantôt de la chaleur (potassium, sodium, cadmium), tantôt un abaissement de température [1], (zinc, plomb, étain et fer, nickel et cobalt). Les amalgames formés avec dégagement de chaleur sont plus négatifs que les métaux seuls, les autres sont plus positifs. En d'autres termes, dans une pile qui serait formée de cadmium pur et de cadmium amalgamé, c'est le cadmium qui serait le pôle négatif de la pile ; dans l'élément zinc et zinc amalgamé, c'est le zinc pur qui serait le pôle positif (J. Regnauld).

Les amalgames les plus intéressants sont ceux d'étain, de bismuth, de cuivre et ceux des métaux précieux qui seront décrits plus loin.

1587. **Amalgame d'étain.** — Les amalgames d'étain sont brillants et inaltérables à l'air, ils ont servi pendant longtemps d'une façon exclusive à étamer les glaces.

Voici comment se fait cet étamage. On étend sur une table de fonte une feuille d'étain de la dimension de la glace, puis on imbibe cette feuille avec du mercure qu'on promène à sa surface ; on en verse ensuite de manière à former une couche de 5 à 6 millimètres d'épaisseur. On fait alors glisser la glace sur la feuille d'étain, de manière à pousser le mercure excédant, et quand les deux surfaces se recouvrent, sans interposition d'air, on charge la glace avec des poids et on les laisse ainsi au contact, sous pression pendant quelques jours ; au bout de ce

[1] L'amalgamation de 1617 grammes de mercure avec 207 grammes de plomb, 118 grammes d'étain et 284 grammes de bismuth, abaisse la température du mélange de +17° à —10°.

temps, la glace est placée verticalement pour laisser couler l'excès de mercure ; elle est alors recouverte d'une pellicule très-adhérente contenant environ 4 parties d'étain pour 1 de mercure.

Aujourd'hui, pour la presque totalité des glaces, l'étamage est remplacé par l'argenture.

1588. **Amalgame de bismuth.** — L'amalgame formé de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure a la propriété de mouiller et d'adhérer très-fortement au verre. C'est avec cet amalgame que l'on étame ordinairement les ballons ; on le verse dans un ballon bien sec et chaud et on le promène sur toute la surface du verre ; il se solidifie en refroidissant.

1589. **Amalgame de cuivre.** — Les amalgames formés de 30 à 45 parties de cuivre et de 70 à 55 de mercure possèdent la propriété, quand on les broie dans un mortier après les avoir chauffés jusqu'au moment où ils se recouvrent de gouttelettes de mercure, de se ramollir et de se pétrir comme de la cire à mouler. Ils prennent alors les empreintes avec une fidélité remarquable, et au bout d'un certain temps, de 12 à 24 heures, ils redeviennent très-durs, en prenant une texture cristalline à grain très-fin. Cette propriété a fait employer l'amalgame à 30 p. 100 de cuivre, il y a vingt-cinq ou trente ans, par les dentistes pour le plombage des dents cariées. Son emploi n'était pas sans inconvénient ; on l'a remplacé depuis dans cette application, par l'amalgame de palladium qui est beaucoup moins altérable.

L'amalgame de cuivre rendu plastique comme il a été dit, a souvent servi à obtenir au moyen d'une faible compression le moule d'objets délicats, que l'on pouvait après durcissement de l'amalgame reproduire, oi t en cire[1], soit même galvaniquement. Lorsqu'on chauffe progressivement jusqu'au rouge dans une atmosphère d'hydrogène, une médaille obtenue avec un amalgame à 45 p. 100 de cuivre, en le comprimant lorsqu'il est mou, dans des moules en gutta-percha, le mercure se volatilise peu à peu, et les molécules de cuivre se rapprochent sans qu'il y ait fusion, de manière à donner une réduction fidèle exclusivement formée de cuivre métallique de la médaille primitive (H. Debray).

On prépare l'amalgame de cuivre, en broyant du cuivre précipité par le fer, avec une solution de nitrate mercureux ; on lave ensuite à l'eau

[1] Chaudet, dans son *Art de l'Essayeur*, désigne cet amalgame sous le nom d'*amalgame des Postes*, sans donner l'origine de ce nom, dû sans doute à l'usage que l'on en faisait anciennement pour prendre l'empreinte fidèle des cachets des dépêches, que l'on voulait ouvrir sans éveiller l'attention des intéressés.

et on ajoute du mercure (Pettenkofer). On comprime fortement l'amalgame dans une peau de chamois pour en expulser l'excès de mercure. Sa composition varie avec l'intensité de cette compression. Il vaut mieux le préparer par voie électrolytique ; en se solidifiant, il prend un grain beaucoup plus fin que lorsqu'il a été préparé avec du cuivre précipité.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE MERCURE

Sels de sous-oxyde.

1590. Les sels neutres de sous-oxyde de mercure sont incolores ; la plupart sont décomposés par l'eau en un sel acide soluble et en sel basique jaune insoluble.

Ils donnent les réactions suivantes :

Potasse. — Précipité noir de sous-oxyde, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc sale qui devient bientôt noir, et qui, par l'ébullition, donne du mercure métallique avec de l'oxyde de mercure.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de sous-oxyde, insoluble dans un excès de sel de protoxyde.

Acide oxalique. — Précipité blanc d'oxalate de protoxyde, qui devient noirâtre par l'ébullition.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir de sulfure, insoluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Précipité blanc de sous-chlorure de mercure, insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique, soluble dans l'eau de chlore et l'acide azotique. L'ammoniaque le noircit. Ces caractères suffisent ordinairement pour reconnaître les sels mercureux.

Chromate de potasse. — Précipité d'un rouge vif.

Le zinc ne décompose pas le sous-chlorure et le sulfate d'oxydule de mercure en suspension dans l'eau.

Sels d'oxyde de mercure.

1591. Ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité jaune, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse et de soude. — Précipité rouge brun d'un sel ba-

sique. Si la liqueur contient des sels ammoniacaux, le précipité est blanc (1584).

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate ammoniaco-mercurique (1584).

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate.

Acide oxalique. — Précipité blanc d'oxalate de mercure.

Acide sulfhydrique. — Si l'on verse peu à peu la dissolution d'acide sulfhydrique dans le sel de mercure, on a un précipité d'abord d'un blanc sale, puis d'un jaune rougeâtre, et enfin noir de sulfure de mercure quand l'acide sulfhydrique est en excès (1556). Sulfure insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Iodure de potassium. — Précipité rouge vif, soluble dans un excès d'iodure alcalin ou de sel de mercure.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Pas de précipité.

1592. Remarques. — On a souvent à reconnaître des sels de mercure contenant les deux oxydes ; pour cela, on traite le sel par un excès d'acide chlorhydrique, qui donne du sous-chlorure insoluble facile à reconnaître. La liqueur filtrée, traitée par la potasse, donnera un précipité jaune, si elle contient de l'oxyde de mercure, et un précipité rouge par l'iodure de potassium.

Il est facile de reconnaître les sels de mercure par voie sèche; chauffés dans un petit tube avec du carbonate de soude ou de la chaux, ils donnent du mercure qui se condense en petits globules faciles à reconnaître. On peut d'ailleurs se servir de la lame d'or ou du réactif de M. Merget (1530) pour constater le dégagement de vapeurs mercurielles.

1593. **Recherche du mercure dans les empoisonnements.** — C'est ordinairement par le bi-chlorure qu'ont lieu les empoisonnements par le mercure; une dose de 15 à 30 centigrammes suffit souvent pour donner la mort. Pour retrouver le mercure dans les matières vomies ou dans les organes des cadavres (particulièrement dans le foie, la rate et les reins), il faut d'abord détruire les matières organiques. On ne peut pas employer le procédé qui sert dans la recherche de l'arsenic, à cause de la volatilité trop grande du mercure; on suit alors la marche suivante : on délaie la matière dans l'acide sulfurique, et l'on ajoute au liquide de l'hypochlorite de chaux. Quand la liqueur est devenue transparente et à peu près incolore, on filtre et on lave le résidu solide avec de l'alcool pour enlever les dernières traces de sublimé corrosif (Flandin et Danger). On peut remplacer l'acide sulfurique et l'hypochlorite

de chaux par le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse (Schneider).

On décèle la présence de très-petites quantités de mercure dans ces liquides avec la pile de Smithson, qui se compose d'un fil d'or autour duquel s'enroule une feuille d'étain. On plonge cet élément dans le liquide à essayer, acidulé par de l'acide chlorhydrique. Après quelques heures, si la quantité de mercure est très-faible, le fil d'or blanchit en s'amalgamant au mercure qui se dépose sur lui. On chauffe ensuite le fil d'or dans un tube capillaire jusqu'au rouge naissant, le mercure se sépare de l'or et va se condenser sur les parties froides du verre. Si les globules de mercure étaient peu appréciables, on chaufferait le dépôt noirâtre avec une trace d'iode; il se produirait ainsi le sublimé caractéristique jaune ou rouge d'iodure de mercure.

La lame d'or de la pile de Smithson blanchit parfois par suite du dépôt d'une partie de l'étain entré en dissolution dans la liqueur chlorhydrique (Orfila), Dans ce cas, la tache blanche disparaît dans l'acide chlorhydrique concentré; on évite, d'ailleurs, cette cause d'erreur, en remplaçant le fil d'étain par un fil de fer. Toutefois, comme tout le mercure contenu dans la liqueur n'est pas réduit par la pile de Smithson, il est préférable de remplacer ce petit appareil par deux fils d'or réunis chacun aux pôles d'une pile, et placés à une petite distance. Un dégagement de gaz s'opère sur les deux fils, et le mercure se dépose sur celui qui sert d'électrode négative. On lave ensuite le fil avec de l'alcool ou de l'éther chaud pour le débarrasser de toute matière organique, et on le chauffe ensuite dans un tube de verre, comme il a été dit tout à l'heure. On décèle facilement 2 à 3 milligrammes de chlorure mercurique dans un litre d'eau acidulée par cette méthode.

CHAPITRE XXV

ARGENT

Argent, Ag = 108.

1594. **Préparation de l'argent pur.** — On peut employer plusieurs procédés pour obtenir de l'argent pur.

1° *Procédé de M. Stas.* — On réduit l'azotate ammoniacal d'argent par le sulfite ammoniacal de cuivre ; il se dépose des cristaux d'argent que l'on fond pour obtenir un lingot de ce métal.

On prépare l'azotate d'argent en dissolvant de l'argent monnayé dans de l'acide azotique dilué et chaud, on évapore la solution d'azotate d'argent et de cuivre à siccité, et l'on fond ensuite l'azotate d'argent. L'argent monnayé renferme souvent du platine, et l'acide azotique, qui est sans action sur le platine, a la singulière propriété de le dissoudre partiellement lorsqu'il est allié à l'argent; la fusion de l'azotate d'argent détruit l'azotate de platine.

Après le refroidissement, on reprend les azotates par de l'eau ammoniacale en excès ; on filtre et l'on étend d'eau distillée de manière à ne contenir environ que 2 p. 100 de son poids d'argent.

On ajoute à la solution bleue du sulfite d'ammonium et on abandonne le mélange à lui-même pendant 48 heures dans un vase fermé ; une partie de l'argent se réduit à la température ordinaire et se précipite sous forme de pluie d'argent cristallisé, blanc grisâtre, très-brillant. On chauffe ensuite la liqueur à 60 ou 70° ; le temps nécessité pour cette élévation de température est suffisant pour la réduction complète de l'argent et pour celle du cuivre à l'état de sulfite cuivreux incolore, si le sulfite d'ammoniaque est en quantité suffisante.

On lave l'argent à l'eau ammoniacale, jusqu'au moment où l'eau de lavage exposée à l'air ne se colore plus en bleu, et on le fond après

l'avoir séché avec 5 p. 100 de son poids de borax contenant 10 p. 100 d'azotate de soude ; on le coule ensuite dans une lingotière enduite d'une légère couche de kaolin. Le lingot refroidi est mis en contact avec une dissolution de potasse pour enlever le kaolin adhérent à sa surface ; on le lamine ensuite et on le coupe en lames, qu'il est bon de traiter par l'acide chlorhydrique pour enlever les traces de fer que le laminoir ou la cisaille ont pu laisser sur le métal ; on le lave ensuite à l'eau distillée et on le sèche.

2° *Procédé de Gay-Lussac.* — Le plus souvent on a à transformer du chlorure d'argent en argent métallique. On fond alors 100 parties de chlorure d'argent desséché avec 70,4 de craie et 4,2 de charbon, dans un creuset de terre ; il se forme de l'oxychlorure de calcium, et l'argent se rassemble en un culot au fond du creuset.

L'opération demande à être conduite avec précaution, à cause du dégagement considérable d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, qui produit parfois un boursoufflement considérable du chlorure de calcium fondu. L'argent est refondu et coulé en lingotière, il est moins pur que par le procédé Stas, et contient parfois des traces de fer empruntées à la craie.

M. Marignac remplace la craie par un mélange de carbonate de soude et de nitre ($\frac{1}{6}$ de nitre). Le mélange intime est projeté par petites portions dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge. La réaction est très-vive et il faut attendre qu'elle soit calmée pour ajouter de nouveau du mélange, on évite ainsi toute perte de métal précieux. La masse entre en fusion tranquille et l'argent se rassemble en un culot au fond du creuset. Le nitre oxyderait les traces de métaux communs si le chlorure en contenait ; le carbonate d'argent qui devrait se former, dans cette réaction, se réduit de lui-même sous l'influence de la chaleur.

Ce procédé donne de l'argent bien pur, mais il est plus compliqué que le suivant.

3° *Procédé de Levol.* — On fait bouillir dans une capsule de porcelaine, le chlorure d'argent encore humide, avec une solution concentrée de soude ; il se produit rapidement du chlorure de sodium et de l'oxyde d'argent que l'on réduit facilement en ajoutant à la dissolution un peu de sucre ; l'argent ainsi obtenu est facile à laver ; on le fond ensuite avec du borax que l'on additionne d'un peu de nitre.

Tous ces procédés supposent que l'on opère avec du chlorure d'argent pur, d'ailleurs facile à obtenir (1600).

1595. **Propriétés physiques.** — L'argent est le plus blanc de tous les métaux et celui qui est susceptible du plus beau poli. C'est, après l'or,

le métal le plus malléable et le plus ductile ; on en a fait des fils de 130 mètres de longueur environ, sous un poids de 5 centigrammes. Il est, d'ailleurs, assez tenace. Il conduit très-bien la chaleur et l'électricité. Sa densité est 10,5 environ (elle varie de 10,47 à 10,54). Il fond vers 1000° et se volatilise à une température élevée, en répandant des vapeurs bleues s'il est pur (Stas). A l'état liquide, il possède la propriété singulière de dissoudre jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène; il le dégage en se solidifiant, mais le gaz peut alors, en brisant la couche la plus extérieure solidifiée, projeter un peu de métal au dehors ou produire une espèce de végétation à la surface du bouton. On dit alors que l'argent *roche*. Si on laisse refroidir lentement l'argent fondu, on l'obtient cristallisé en octaèdres réguliers. On trouve l'argent sous cette forme dans la nature, on peut aussi l'y obtenir par voie électrolytique.

1596. **Propriétés chimiques.** — Il a peu d'affinité pour l'oxygène, aussi ne s'altère-t-il au contact de l'air dans aucune circonstance. Mais nous avons vu que l'ozone humide l'oxydait (107) ; ajoutons qu'à de très-hautes températures, on peut l'oxyder, quoique son oxyde soit des plus facilement réductibles par la chaleur. On fait l'expérience en chauffant sur un petit morceau de chaux un globule d'argent dans la flamme du chalumeau à oxygène et hydrogène; il se produit, si l'oxygène est en excès, une épaisse fumée facile à condenser sur un corps froid; cette fumée est constituée par un mélange d'oxyde jaunâtre d'argent, soluble dans les acides étendus, et d'argent volatilisé.

Tous les autres métalloïdes peuvent se combiner directement à l'argent, l'azote excepté.

L'acide azotique, même étendu, dissout facilement l'argent, l'acide sulfurique ne le dissout que s'il est concentré et bouillant; l'acide fluorhydrique est sans action sur l'argent ; l'acide chlorhydrique l'attaque à peine ; mais les acides bromhydrique et iodhydrique concentrés le dissolvent facilement en dégageant de l'hydrogène, et produisent du bromure et de l'iodure d'argent en cristaux identiques à ceux de la nature (H. Sainte-Claire Deville). L'acide sulfhydrique noircit rapidement l'argent, en produisant du sulfure d'argent. Les chlorures alcalins peuvent également le ternir et donnent une pellicule de chlorure d'argent; mais il résiste mieux que tout autre métal (l'or excepté) à l'action du nitre et des alcalis ; aussi se sert-on en chimie de capsules et de creusets d'argent dans la préparation de la potasse et de la soude, ou pour fondre certains corps en présence du nitre ou des alcalis. Le platine serait détruit dans ces circonstances, parce que son oxyde a une tendance acide, qui lui

permet de se former en présence des alcalis, tandis que l'oxyde d'argent basique, qui est une base puissante, mais facile à réduire par la chaleur, ne tend pas à prendre naissance dans ces circonstances.

L'argent divisé se dissout à chaud dans le sulfate de sesquioxyde de fer, mais par refroidissement le sulfate d'argent formé, se décompose en régénérant le sel primitif. L'argent se dépose alors en poudre cristalline (Wöhler).

OXYDES D'ARGENT

1597. **Sous-oxyde** Ag^2O. — On connaît 3 oxydes d'argent. Le sous-oxyde Ag^2O, a été obtenu en 1839 par Wöhler en réduisant à 100°, le mellitate, le citrate et l'oxalate d'argent. Dans cette réaction, les sels perdent de l'eau, deviennent acides et sont transformés en sels d'oxydation inférieure. La potasse en sépare l'oxyde Ag^2O, corps noir, qui se dédouble lorsqu'il est libre à 100°, en oxyde d'argent AgO et argent métallique. Les acides oxygénés opèrent le même dédoublement en agissant sur lui, ils dissolvent alors l'oxyde. Wöhler a cependant obtenu le chromate, le molybdate et le tungstate de sous-oxyde en faisant passer un courant d'hydrogène dans la solution ammoniacale d'un sel d'argent de ces trois acides, chauffée vers 90°.

L'acide chlorhydrique forme avec lui un sous-chlorure brun que l'ammoniaque décompose; les autres sous-sels se dissolvent dans ce réactif en donnant une liqueur colorée en rouge orange intense.

1598. **Protoxyde d'argent** AgO. — On l'obtient en précipitant l'azotate d'argent par la potasse ; c'est une poudre brune, pesante, légèrement soluble dans l'eau ($\frac{1}{3000}$ environ), et douée d'une réaction faiblement alcaline. Sa dissolution précipite les chlorures et les phosphates.

La chaleur le décompose facilement ; la lumière le décompose également avec lenteur. L'ammoniaque concentrée transforme l'oxyde d'argent en un corps noir pulvérulent (argent fulminant), qui détone avec une force épouvantable sous les plus légères influences. Ce corps se produit également en versant une dissolution de potasse dans un sel d'argent dissous dans l'ammoniaque. Sa composition n'est pas encore déterminée, et nous n'indiquons ici les circonstances de sa production que pour qu'on les évite; car il faut bien considérer que l'on court le plus grand danger toutes les fois qu'on manie l'argent fulminant, quelque soin et quelque prudence qu'on apporte à cette opération.

1599. **Peroxyde d'argent** AgO^2. — Le peroxyde d'argent prend naissance dans l'oxydation de l'argent par l'ozone humide; il se dépose au pôle positif lorsqu'on décompose par la pile une solution concentrée d'azotate d'argent, tandis qu'il se rend de l'argent au pôle négatif. Cet oxyde cristallise en octaèdres dont la densité est de 5,47. Chauffé brusquement à 110°, il se décompose avec une faible détonation. L'acide chlorhydrique l'attaque avec dégagement de chlore; si on le projette dans l'ammoniaque, il y produit un dégagement tumultueux d'azote. Les acides oxygénés le décomposent en oxyde AgO et oxygène. Il décompose l'eau oxygénée en se décomposant lui-même.

Chlorure d'argent, AgCl.

1600. **Préparation et propriétés.** — Le chlorure d'argent s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique ou un chlorure dans une dissolution d'azotate d'argent. Il se forme un précipité blanc, caillebotté et pesant (D = 5,50), remarquable par son insolubilité absolue dans l'eau et les acides étendus.

Ce chlorure devient rapidement violet sous l'influence des rayons solaires, en perdant la moitié de son chlore; il fond vers 400° en un liquide transparent, et prend l'apparence de la corne en se solidifiant (argent corné). L'hydrogène le réduit facilement à chaud, il en est de même de la plupart des métaux en présence des acides; en mettant dans un vase du chlorure d'argent de l'acide chlorhydrique étendu et une lame de zinc, on régénère l'argent métallique; pendant toute la durée de la réduction, on n'observe aucun dégagement de gaz sur les parties du zinc au contact du chlorure. Cette réaction est souvent employée pour retirer l'argent du chlorure, quand il n'est pas nécessaire d'obtenir ce métal dans un grand état de pureté.

Les acides azotique et sulfurique, même concentrés, sont sans action sur le chlorure d'argent, mais l'acide chlorhydrique concentré et bouillant en dissout $\frac{1}{200}$ et le laisse déposer sous forme cristalline par refroidissement. Les chlorures alcalins et alcalino-terreux concentrés le dissolvent et forment avec lui des chlorures doubles, décomposables par l'eau; mais ses véritables dissolvants sont l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude, le bisulfite d'ammoniaque, le cyanure de potassium et les dissolutions mercuriques concentrées; sa dissolution ammoniacale exposée à l'air, dans l'obscurité, donne, en perdant son ammoniaque, des cristaux octaédriques volumineux de chlorure d'argent, semblables aux

cristaux naturels. A l'ébullition il se produirait de l'argent fulminant.

La potasse et la soude décomposent le chlorure d'argent à l'ébullition et produisent de l'oxyde d'argent cristallin.

Il s'unit directement au gaz ammoniaque avec lequel il forme deux combinaisons $AgCl.3AzH^3$ et $2AgCl,3AzH^3$, utilisées dans la liquéfaction de l'ammoniaque (154).

Bromure d'argent AgBr.

1601. On le prépare comme le chlorure d'argent; c'est un précipité blanc qui devient jaunâtre au contact du bromure de potassium, très-dense (D = 6,35), fusible au rouge sans décomposition et altérable à la lumière comme le chlorure d'argent. Les bromures alcalins, l'acide bromhydrique, le nitrate de bioxyde de mercure le dissolvent facilement; avec les premiers il peut donner des combinaisons doubles, il cristallise dans les deux derniers en octaèdres réguliers jaunâtres. Sa solubilité est beaucoup moindre dans l'ammoniaque que celle du chlorure.

Il est réduit à l'état métallique par les mêmes agents que le chlorure.

Iodure d'argent, AgI.

1602. L'iodure d'argent précipité a une teinte jaune pâle, mais il s'altère très-lentement à la lumière[1], et il est presque insoluble dans l'ammoniaque. D'après Martini, 2,500 parties d'ammoniaque à 0,96 ne dissolvent qu'une partie d'iodure. Il est peu soluble dans les chlorures alcalins, l'hyposulfite de soude, et surtout dans le cyanure de potassium; il se dissout très-bien dans le nitrate mercurique où il cristallise par refroidissement et dans l'acide iodhydrique concentré, où il se dépose aussi par refroidissement en grandes lamelles incolores peu stables, qui sont peut être une combinaison d'iodure d'argent et d'acide iodhydrique AgI,HI. La liqueur surnageante abandonnée au repos, laisse déposer des prismes hexagonaux d'iodure d'argent.

L'iodure d'argent est dimorphe, on le trouve aussi dans la nature en cristaux cubiques.

[1] L'iodure d'argent, exempt de sels d'argent, ne s'altère pas à la lumière; celui que l'on obtient par précipitation noircit parce qu'il entraîne du sel d'argent qu'on ne lui enlève que par des lavages prolongés.

Fluorure d'argent, AgFl + Aq.

1603. — On l'obtient en dissolvant de l'oxyde ou du carbonate d'argent dans l'acide fluorhydrique. D'après M. Frémy, il cristallise en prismes volumineux contenant quatre équivalents d'eau. Ce sel est déliquescent et très-soluble dans l'eau ; il devient anhydre par la dessiccation dans le vide sec ; il produit alors une poudre jaune très-déliquescente que la chaleur ne décompose pas. Si l'on chauffe le fluorure d'argent hydraté, il se décompose en donnant un dégagement d'oxygène et d'acide fluorhydrique avec un dépôt d'argent.

M. Marignac n'a obtenu, en évaporant la dissolution de fluorure, qu'un hydrate à trois équivalents d'eau, en octaèdres à base carrée, éclatants et quelquefois assez gros, qui se colorent en brun à la moindre élévation de température.

1604. **Fluorure double de silicium et d'argent.** — La dissolution de l'oxyde d'argent dans l'acide fluosilicique évaporée jusqu'à consistance sirupeuse donne des cristaux blancs, grenus et déliquescents de fluorure double $SiFl^2$, AgFl + 4HO. (Marignac). Le fluostannate et le fluotitannate ont la même composition.

Cyanure d'argent, AgCy.

1605. **Préparation et propriétés.** — On obtient le cyanure d'argent pur en précipitant l'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique.

Précipité blanc, insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'ammoniaque, dans l'hyposulfite de soude et dans les cyanures alcalins et terreux, avec lesquels il donne des combinaisons doubles cristallisables, qui ne sont précipitées ni par les alcalis ni par les chlorures; l'argent ne peut être décelé, dans ces combinaisons, que par l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins, qui donnent un précipité noir de sulfure d'argent facile à reconnaître.

Ces cyanures doubles, et en particulier celui de potassium (AgCy, KCy), sont employés à peu près exclusivement dans l'argenture galvanique.

Sulfure d'argent, AgS.

1606. **Préparation.** — On l'obtient en précipitant un sel d'argent par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble; on peut aussi le préparer en chauffant de l'argent divisé avec du soufre; on chauffe en-

suite au rouge pour volatiliser l'excès de soufre, le sulfure d'argent fond et se prend en une masse cristalline par refroidissement. Il est beaucoup plus fusible que l'argent.

1607. **Propriétés.** — Le sulfure d'argent précipité est noir; lorsqu'il a été fondu, il constitue une masse d'un gris bleuâtre, assez molle pour qu'on puisse la rayer avec l'ongle, et assez malléable pour qu'on puisse en prendre des empreintes par compression. On a pu faire des médailles en sulfure d'argent.

Le sulfure d'argent grillé au rouge se transforme en sulfate d'argent; il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant et surtout dans l'acide sulfurique chaud. L'acide azotique l'attaque moins facilement; cependant, quand il est très-concentré et bouillant, il est séparé du soufre avec production d'azotate. Les acides étendus, l'ammoniaque, le cyanure de potassium n'ont aucune action sur lui.

Les métaux communs et l'hydrogène le réduisent facilement à chaud, mais il n'est pas nécessaire de fondre le sulfure d'argent avec ces métaux pour le réduire; on peut opérer cette réduction à froid avec du fer en présence d'un acide étendu.

Le chlore attaque le sulfure d'argent à chaud et le transforme en chlorure; on opère cette transformation à froid, dans la métallurgie de l'argent, au moyen du chlorure de cuivre (CuCl), qui cède la moitié de son chlore au sulfure, surtout en présence du sel marin.

1608. **État naturel et usages.** — Le sulfure d'argent constitue le principal minerai d'argent. Il cristallise en cubes ou en octaèdres réguliers doués d'un éclat métallique (D = 7, 2), mais il est rarement pur; le plus souvent, il est combiné au sulfure d'arsenic et d'antimoine (sulfoarséniures et sulfoantimoniures); la composition de ces corps est représentée par les formules

$$3AgS,SbS^3 \quad \text{et} \quad 3AgS,AsS^3.$$

On trouve rarement le sulfure de plomb (galène) exempt de sulfure d'argent; aussi la plupart des plombs doivent-ils être traités par des procédés particuliers, pour en retirer l'argent qu'ils contiennent. (*Métallurgie.*)

Le sulfure artificiel d'argent fondu avec un peu de sulfure de cuivre et de plomb est employé, en orfévrerie, pour produire les incrustations connues sous le nom de *nielles*.

Séléniure et tellure d'argent.

1609. On obtient le séléniure d'argent comme le sulfure. Il fond en une masse métallique blanche qui peut s'aplatir sous le marteau. Il est beaucoup plus difficile à griller que le sulfure; ses autres propriétés sont les mêmes. Il est rare dans la nature.

Il existe aussi un tellurure d'argent AgTe et des tellures doubles d'argent et d'or, ou de plomb.

Phosphure d'argent.

1610. Pelletier a obtenu, par la fusion directe des deux éléments, un composé aigre, blanc, cristallin, qui se laisse entamer par le couteau. Il contenait environ 20 pour 100 de phosphore (AgPh?), mais sa teneur en phosphore dépend nécessairement de la température à laquelle il a été porté. Le phosphure d'argent semble dissoudre le phosphore à une température élevée; par le refroidissement, ce métalloïde se sépare du phosphure et vient brûler à la surface du métal; il est possible aussi qu'il existe, à une température élevée, un phosphure dont la tension de dissociation aille en croissant à mesure que la température s'élève. Ce fait, singulier en apparence, d'une tension de dissociation croissant en sens inverse de la température, a été observé pour le sous-chlorure de silicium (Troost et Hautefeuille), et l'hydrogène sélénié (Ditte).

L'hydrogène phosphoré donne, avec les solutions d'argent, un précipité de phosphure d'argent mélangé à de l'argent métallique.

Il existe aussi un arséniure et un antimoniure d'argent naturels qui ont peu d'importance.

Carbures d'argent.

1611. On a obtenu deux carbures d'argent, Ag^2C et AgC, le premier par la calcination du cuminate d'argent (Gerhardt et Cahours), le second avec le pyroracémate ou le maléate d'argent (Regnault).

Il n'est pas démontré qu'il existe de siliciure d'argent.

PRINCIPAUX SELS D'ARGENT.

Sulfate AgO,SO^3.

1612. On le prépare directement par l'action de l'acide sulfurique sur l'argent, ou bien encore par double décomposition, en mélangeant des

solutions d'azotate d'argent et d'un sulfate soluble. Le sulfate d'argent peu soluble se précipite en cristaux brillants, isomorphes avec le sulfate de soude anhydre.

Le sulfate d'argent se dissout dans 200 parties d'eau froide et dans 88 parties d'eau bouillante ; il est très-soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud. L'ammoniaque le dissout (comme tous les sels d'argent) et donne naissance au composé AgO,SO^3+2AzH^3, qui cristallise en beaux prismes incolores à base carrée.

Hyposulfites d'argent.

1613. On ne connaît pas l'hyposulfite d'argent libre, mais il existe une série d'hyposulfites doubles qui ont été étudiés surtout par Herschell.

Les plus importants sont les hyposulfites doubles de soude et d'argent.

On verse goutte à goutte, jusqu'à formation d'un précipité permanent, une dissolution d'un sel d'argent dans une dissolution d'hyposulfite de soude que l'on agite constamment; on additionne ensuite la liqueur d'alcool, il se dépose peu à peu des lamelles brillantes d'un sel double qu'on lave à l'alcool, et qui répond à la formule

$$AgO,SO^2+2(NaO,S^2O^2)+4HO.$$

Si l'on continue à verser de l'azotate d'argent jusqu'au moment où le précipité cesse de se former, les flocons blancs d'hyposulfite double se transforment peu à peu en petits cristaux dont la formule est

$$AgO,S^2O^2+NaO,S^2O^2+2HO.$$

Ces sels doubles ne précipitent pas par l'acide chlorhydrique ; au contraire, ils prennent même naissance quand on dissout du chlorure d'argent dans l'hyposulfite de soude. Sous l'influence de la chaleur, leurs dissolutions se dédoublent très-facilement en sulfure et sulfates.

Ces deux sels sont les types de deux classes d'hyposulfites doubles; ceux qui correspondent au premier sont solubles dans l'eau, d'où l'alcool les précipite; ceux du type AgO,S^2O^2+MO,S^2O^2+Aq sont très-peu solubles dans l'eau.

Azotate d'argent.

1614. **Préparation.** — On fait dissoudre l'argent des monnaies dans de l'acide azotique pur de concentration moyenne : il se produit un mélange d'azotates d'argent et de cuivre. On se débarrasse du cuivre par deux procédés qui montrent l'énergie basique de l'oxyde d'argent et la stabilité de ses sels :

1° On évapore la liqueur à siccité, puis on chauffe de manière à fondre l'azotate d'argent; à cette température, l'azotate de cuivre est complétement décomposé; en reprenant par l'eau la matière refroidie, on dissout l'azotate d'argent, qu'une filtration sépare de l'oxyde noir de cuivre insoluble.

2° On ajoute au cinquième de la dissolution d'argent monnayé de la potasse, qui précipite les deux oxydes d'argent et de cuivre; ces oxydes lavés sont mis en digestion à chaud avec les quatre cinquièmes restants de la dissolution; l'oxyde d'argent déplace l'oxyde de cuivre dissous; il ne reste plus qu'à filtrer.

1615. **Propriétés.** — En concentrant la liqueur, on obtient par refroidissement des lames rhomboïdales transparentes d'azotate d'argent, dont la forme est très-voisine de celle du salpêtre. Mais il reste une notable proportion de sel dans le liquide, car l'eau peut dissoudre son propre poids d'azotate d'argent, à la température ordinaire. L'alcool bouillant dissout environ le tiers de son poids, et, en se refroidissant, il laisse cristalliser la majeure partie du sel. L'azotate d'argent fond sans se décomposer, mais au rouge il se décompose en donnant un résidu d'argent métallique.

Le phosphore réduit à froid les dissolutions d'azotate d'argent; le carbone ne les réduit que sous l'influence de la chaleur.

L'action du chlore sec a été indiquée (138) dans la préparation de l'acide azotique anhydre. Le chlore en dissolution donne du chlorure, du chlorate d'argent et de l'acide azotique; l'iode a une réaction analogue.

L'azotate d'argent tire tous ses emplois de la facilité avec laquelle il se réduit sous l'influence des matières organiques; une goutte de sa dissolution produit sur la peau une tache noire d'argent divisé, en même temps l'acide azotique et l'oxygène mis en liberté en corrodent lentement le tissu. Aussi sert-il, dans certains cas, à ronger les chairs. Ordinairement, l'azotate d'argent employé à cautériser est sous forme de petits bâtons, obtenus en coulant le sel fondu dans une lingotière, et que l'on connaît sous le nom de *pierre infernale*. Ils sont incolores quand on vient de les préparer, mais, à la longue, la lumière les noircit, s'ils ont le contact des matières organiques. La dissolution d'azotate d'argent sert aussi à marquer le linge d'une manière indélébile.

On emploie à cet effet une dissolution d'azotate d'argent additionnée d'un peu de gomme, pour la rendre moins fluide, et colorée ordinairement avec du noir de fumée; on mouille d'abord la place où l'on veut écrire avec une solution de gomme arabique rendue alcaline

par du carbonate de soude, et on la repasse après l'avoir séchée. Il ne reste plus alors qu'à écrire, avec la dissolution d'argent, sur la place ainsi préparée, et à exposer l'écriture à la lumière solaire.

1616. **Combinaisons de l'azotate d'argent.** — L'azotate d'argent sec absorbe le gaz ammoniac sec avec un grand dégagement de chaleur, en donnant naissance à une matière blanche ($AgO,AzO^5,3AzH^3$), qui se décompose par une élévation de température en dégageant de l'ammoniaque.

L'azotate d'argent dissous dans une solution très-concentrée d'ammoniaque donne des prismes rhomboïdaux droits, éclatants, très-solubles dans l'eau et très-altérables à la lumière, répondant à la formule :

$$AgO,AzO^5+2AzH^3.$$

L'azotate d'argent se combine aux azotates alcalins. Hⁱ Rose a décrit des azotates doubles d'argent et de soude, isomorphes avec l'azotate de soude, et dont les compositions variaient entre :

$$AzO^5,AgO+2(NaO,AzO^5) \quad \text{et} \quad AzO^5,AgO+4(NaO,AzO^5).$$

Il existe aussi une combinaison soluble et cristallisée d'azotate d'argent et de cyanure de mercure :

$$AgO,AzO^5+HgCy,$$

et une combinaison d'azotate d'argent et de mercure

$$AgO,AzO^5+Hg^2O,AzO^5,$$

également soluble et cristallisée (Wöhler).

Phosphates et arséniates d'argent.

1617. Le phosphate ordinaire d'argent $3AgO,PhO^5$ constitue le précipité jaune citron que l'on obtient en précipitant l'azotate d'argent par une solution d'un phosphate ordinaire, acide, neutre ou alcalin; il est très-soluble dans l'ammoniaque, et s'y dépose par évaporation du gaz en petits octaèdres réguliers, solubles dans les acides.

Il existe un phosphate $2AgO,HO,PhO^5$, en grandes tables incolores. On l'obtient en évaporant une solution d'azotate d'argent et d'acide phosphorique ordinaire en excès.

Le pyrophosphate et le métaphosphate d'argent sont blancs.

L'arséniate d'argent $3AgO,AsO^5$ est une poudre rouge soluble dans l'ammoniaque et dans les acides.

Carbonate d'argent, AgO,CO^2.

1618. On l'obtient par double décomposition, sous forme de précipité blanc qui devient jaune et noircit à la lumière, ou lorsqu'on le chauffe légèrement. Il est décomposable vers 200°.

CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT.

1619. Nous ne nous occuperons ici que des sels de l'oxyde AgO. Ils sont généralement incolores. Les sels solubles sont vénéneux et doués d'une saveur métallique désagréable. La lumière les noircit en les réduisant superficiellement. Ils sont ramenés à l'état métallique par un grand nombre de substances. Ainsi l'hydrogène réduit rapidement la dissolution d'acétate d'argent, très-lentement celle de l'azotate, lorsqu'il est à la pression ordinaire ; comprimé, il agit plus énergiquement. Les métaux communs, et même le mercure, produisent le même effet ; seulement, avec les sels insolubles, il faut opérer en présence d'eau acidulée. Un grand nombre de substances organiques déterminent aussi la réduction de l'argent (sucre et potasse, huiles essentielles, acide tartrique); il en est de même des réducteurs de la chimie minérale (sels de protoxyde de fer, de sous-oxyde de cuivre, de protoxyde d'étain, sulfite d'ammoniaque, acide phosphoreux, hypophosphoreux) surtout à l'aide de la chaleur.

Les dissolutions d'argent se reconnaîtront d'ailleurs facilement aux réactions suivantes :

Potasse et soude. — Précipité brun clair d'oxyde, soluble dans l'ammoniaque.

Ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès de réactif.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Les dissolutions d'argent, même très-étendues, donnent, avec ces réactifs, un précipité blanc, caillebotté, très-soluble dans l'ammoniaque et l'hyposulfite de soude. Cette réaction est caractéristique pour tous les sels d'argent autres que les hyposulfites doubles, les sulfites doubles et les cyanures.

Iodure de potassium. — Précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'ammoniaque.

Cyanure de potassium. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique et sulfures alcalins. — Précipité noir de sulfure, insoluble dans les sulfures alcalins.

Au chalumeau, les sels d'argent, chauffés avec du carbonate de soude, donnent facilement un globule d'argent métallique.

1620. **Analogies des sels d'argent.** — Les sels d'argent ont avec les sels de potasse et de soude les analogies les plus marquées. Ainsi le sulfate et l'azotate d'argent sont isomorphes du sulfate de soude et de l'azotate de potasse; l'oxyde d'argent est d'ailleurs une base puissante capable de saturer les acides aussi complétement que la potasse.

D'un autre côté, le chlorure d'argent se rapproche surtout par son insolubilité des sous-chlorures de mercure et de cuivre. Le sulfure d'argent se trouve fréquemment associé à son isomorphe, le sous-sulfure de cuivre. Ces raisons conduiraient à admettre pour les formules du chlorure et du sulfure d'argent les symboles Ag^2Cl et Ag^2S. L'oxyde d'argent deviendrait alors Ag^2O et l'équivalent de l'argent la moitié de celui que nous avons admis dans ce chapitre. Ce nouvel équivalent satisferait à la loi des chaleurs spécifiques. On voit ainsi, comme nous l'avons déjà indiqué, que rien dans les analogies chimiques ne s'opposerait à représenter la potasse et l'oxyde d'argent par le symbole R^2O. Les oxydes de l'argent correspondraient alors à ceux du cuivre.

ALLIAGES D'ARGENT

1621. L'argent est rarement employé à l'état de pureté (555); ses principaux alliages sont ceux qu'il forme avec le cuivre; ils sont plus durs et moins altérables que l'argent lui-même; aussi servent-ils à confectionner les monnaies et les objets d'orfévrerie. Nous rappellerons la composition des principaux alliages.

	Argent.	Cuivre.	Tolérance.
Monnaies	900	100	$\frac{2}{1000}$
Médailles	950	50	$\frac{2}{1000}$
Vaisselle et argenterie	950	50	$\frac{5}{1000}$
Bijouterie et vaisselle au deuxième titre	800	200	$\frac{5}{1000}$

La fabrication de ces divers alliages est soumise en France à un contrôle rigoureux. Le titre des monnaies est vérifié dans le laboratoire de l'administration des monnaies et ne doit pas s'éloigner, en dessus ou en dessous du titre légal, de la petite quantité désignée sous le nom de *tolérance*. Il faut bien remarquer que cette tolérance est nécessaire, car les phénomènes de liquation sont un obstacle absolu à la confection

d'alliages d'argent homogènes d'un titre déterminé. La tolérance indique la limite de l'exactitude qu'on peut pratiquement atteindre.

La vaisselle et la bijouterie d'argent sont essayés dans les bureaux de garantie, institués dans les principaux centres de fabrication; on constate seulement que leur titre est égal ou supérieur à la limite de tolérance, 945 ou 795 millièmes.

1622. **Amalgame d'argent.** — Le mercure dissout l'argent même à froid; quand le mercure est en excès, on a un amalgame liquide, que l'on peut dédoubler en le faisant passer à travers une peau de chamois, en mercure contenant peu d'argent et en amalgame solide et cristallisé.

On a trouvé dans la nature plusieurs amalgames d'argent cristallisés; on peut aussi en reproduire artificiellement. Le plus anciennement connu de ces derniers est *l'arbre de Diane* Hg^2Ag que l'on prépare de la manière suivante : on introduit dans un flacon, 3 parties d'une solution concentrée d'azotate d'argent et 2 parties d'une solution également concentrée d'azotate de mercure, on verse au fond du liquide un amalgame formé de 7 parties de mercure pour une d'argent; au bout d'un jour ou deux, il s'est formé un abondant dépôt de petits cristaux brillants, accolés les uns aux autres, de manière à simuler un arbre dont les ramifications s'étendent jusqu'à la surface du liquide.

L'argent poli qui a touché le mercure perd son éclat et devient cassant; il faut, pour réparer l'objet, le chauffer au rouge naissant, afin d'expulser tout le mercure. L'alliage noircit alors superficiellement par suite de l'oxydation du cuivre, il faut le décaper et le polir de nouveau pour le ramener à son état primitif.

ESSAI DES MATIÈRES D'ARGENT.

L'essai des matières d'argent se fait par deux procédés bien distincts : par la *coupellation* ou par la *voie humide*.

1623. **Coupellation.** — Ce procédé remarquable, connu des alchimistes, repose sur les faits suivants : l'argent est inoxydable à la température de sa fusion; tous les métaux communs s'oxydent au-dessous de cette température. L'oxyde de plomb (litharge) est fusible au rouge, et quand il est fondu, il possède la propriété de dissoudre un grand nombre d'oxydes métalliques peu fusibles, comme l'oxyde de cuivre.

Si donc on met dans une petite capsule poreuse en poudre d'os (*coupelle*) un alliage d'argent et de cuivre en contact avec une quantité suffisante de plomb, à une température suffisamment élevée et sous

l'influence oxydante de l'air, il se produit de la litharge, qui dissout l'oxyde de cuivre ; comme cette litharge mouille la coupelle, elle s'insinue peu à peu dans ses pores, tandis que l'argent se rassemble en un bouton métallique et reste à la surface.

L'expérience a montré que la quantité de plomb nécessaire à la dissolution facile de l'oxyde de cuivre variait avec le titre de l'alliage ; on a trouvé que pour 1 gramme d'alliage il fallait :

Titre de l'alliage.	Plomb nécessaire à l'affinage.
950.	3 grammes.
900.	7 —
800.	10 —
700.	12 —
600.	14 —
Au-dessous [1].	16 à 17 —

Les essais d'argent à la coupelle se font sur 1 gramme d'alliage, pour

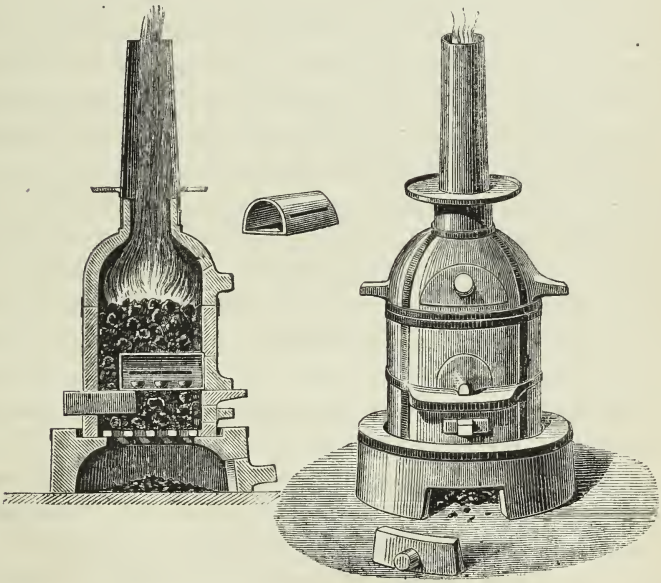


Fig. 165.

les titres supérieurs à 800^{mm} et sur un demi-gramme seulement pour les titres inférieurs, afin d'abréger la durée de l'opération ; on emploie

[1] Pour les titres intermédiaires on déduit la quantité de plomb des nombres précédents par un calcul de proportion arithmétique. Ainsi, par exemple, l'argent à 850 millièmes exigerait $\frac{7+10}{2}$, soit 8^{g},5 de plomb.

alors la moitié du plomb que nécessiterait 1 gramme. Enfin, si l'on ignore le titre approximatif de l'alliage à essayer, on en fait un essai préliminaire en passant à la coupelle $0^{gr},1$ d'alliage avec 1 gramme de plomb.

L'opération s'effectue de la manière suivante. On chauffe d'abord les coupelles dans un moufle, c'est-à-dire dans un demi-cylindre en terre réfractaire, entouré de charbon incandescent. Ce moufle, fermé à l'une de ses extrémités, porte quelques ouvertures étroites qui ne laissent pas le combustible pénétrer dans son intérieur, mais qui permettent à l'air intérieur de s'échapper dans le fourneau ; elles servent donc à produire un tirage dans l'intérieur du moufle. Le fourneau où se fait cette opération a reçu le nom de *fourneau de coupelle* (*fig.* 153).

Quand la coupelle est suffisamment chaude, on y introduit la quantité de plomb nécessaire, le métal fond et se recouvre d'une pellicule d'oxyde ; avec une pince, on dépose à sa surface l'alliage enveloppé dans un petit morceau de papier, qui fournit en brûlant assez de gaz réducteurs pour réduire tout l'oxyde de plomb formé ; l'alliage d'argent, au contact du plomb métallique chaud, fond rapidement et se transforme en alliage ternaire. Dans l'atmosphère oxydante du moufle, le plomb se transforme bientôt en litharge, qui recouvre le bouton d'une pellicule à la surface de laquelle se meuvent rapidement des globules d'oxyde, dont le nombre et la grosseur augmentent quand l'opération s'approche de sa fin ; la litharge s'infiltre peu à peu, et lorsque l'opération est près d'être terminée, la couche d'oxyde recouvrant le métal devient assez mince pour produire le phénomène de coloration des lames minces : c'est ce que l'on appelle l'*iris ;* un instant après, la surface métallique, couverte jusque-là par l'oxyde, se découvre et projette une lueur passagère. Ce phénomène est dû à ce que l'oxydation du plomb dégageant beaucoup de chaleur, le bouton d'argent se trouve dans la coupelle à une température supérieure à celle du moufle ; il est donc très-brillant au moment où il se découvre, mais, en descendant rapidement à la température du moufle, il perd beaucoup de son éclat. On désigne ces changements rapides sous le nom d'*éclair*. L'opération terminée, on rapproche la coupelle de l'ouverture du moufle, afin de refroidir lentement l'argent, pour qu'il puisse se solidifier sans *rocher* (1595) ; la solidification effectuée, on détache le bouton de la coupelle en y faisant tomber un peu d'eau froide.

Ces essais ne donnent jamais le titre exact, mais une valeur approchée. Par suite de la volatilisation et de la pénétration dans la coupelle

d'une partie du métal, il y a toujours un défaut de titre qui varie de 1 à 5 millièmes, d'après la durée de l'opération, la température du moufle et la nature de la coupelle. En faisant un essai sur un alliage d'argent de composition voisine[1] placé dans les mêmes circonstances, on détermine approximativement la perte due à ces influences. Le procédé suivant dû à Gay-Lussac, est, au contraire, d'une exactitude et d'une facilité d'exécution remarquables; aussi l'a-t-on substitué dans tous les hôtels de monnaies et dans les laboratoires des essayeurs au procédé de la coupellation.

1624. **Voie humide.** — Si l'on verse dans la liqueur obtenue en dissolvant un alliage d'argent et de cuivre dans l'acide azotique, une dissolution de chlorure de sodium, on précipite du chlorure d'argent, qui se rassemble facilement, par l'agitation, au fond du vase; la liqueur limpide retient tout le cuivre. On a constaté qu'il fallait $0^{gr},541$ de chlorure de sodium pur, pour précipiter 1 gramme d'argent de ses dissolutions; on fait alors une liqueur contenant cette quantité de chlorure par décilitre (liqueur normale), puis une dissolution *décime* contenant la même quantité de sel marin dans 1 litre d'eau; il est clair que 1 centimètre cube de la liqueur décime précipite 1 milligramme d'argent.

Supposons qu'il s'agisse de déterminer le titre d'une pièce de 5 francs: on dissout $1^{gr},1148$ de l'alliage dans un flacon de 1/4 de litre chauffé au bain-marie, contenant 5 à 6 centimètres cubes d'acide azotique; ce poids, $1^{gr},1148$, correspond à 1 gramme d'argent, si le titre de l'alliage est de 897/1000. Après avoir chassé les vapeurs nitreuses qui colorent l'atmosphère du flacon, en y insufflant de l'air, on y laisse tomber, avec une pipette jaugée, 1 décilitre de la liqueur normale de sel marin, qui produit un abondant précipité. Si le titre de l'alliage est supérieur à 897, il restera nécessairement de l'argent dans la liqueur; pour le doser, on ajoutera à la liqueur éclaircie 1 centimètre cube de la liqueur décime, on précipitera ainsi 1 milligramme d'argent; en répétant cette opération jusqu'au moment où l'addition d'un nouveau centimètre cube de liqueur décime ne trouble plus la liqueur, on connaîtra, par le nombre de centimètres cubes employés à compléter la précipitation de l'argent, le nombre de milligrammes qu'il faut ajouter à 1 gramme pour obtenir la quantité d'argent contenue dans le poids d'alliage essayé. Toutefois, comme rien ne prouve que le dernier centimètre cube qui a produit un précipité ait été totalement employé,

[1] C'est-à-dire qu'on passe à la coupelle un mélange d'argent pur et de cuivre dans les proportions données approximativement par un essai préliminaire.

on admet que la moitié seulement a servi. Si donc le cinquième centimètre cube n'a plus produit de précipité, le titre de l'alliage sera exprimé par la fraction $\frac{1,0035}{1,1148} = 900,1$.

Il peut arriver que le premier centimètre cube de liqueur décime de sel marin ne produise pas de précipité dans la liqueur; dans ce cas, le titre de l'alliage est égal à $\frac{897}{1050}$ ou il lui est inférieur. Pour connaître son titre, on procède de la manière suivante : on prend une liqueur décime d'argent, contenant 1 gramme d'argent par litre, et l'on en verse 1 centimètre cube dans le flacon, pour précipiter complétement le chlore du centimètre cube de liqueur décime de sel marin ajouté. Si l'on introduit ensuite la liqueur décime d'argent, centimètre cube par centimètre cube, et que l'on trouve que le quatrième ne produise plus de trouble, il faudra reprendre alors la liqueur par le sel marin, comme dans le cas d'un essai ordinaire et l'on retranchera 4 milligrammes de la quantité totale de sel marin employé[1]. Ainsi supposons, par exemple que le 3e centimètre cube de sel marin ne produise plus de précipité, la quantité d'argent contenue dans l'alliage serait 1001,5 si l'on n'avait pas ajouté d'argent, mais puisqu'on en a ajouté 4 milligrammes, elle n'est évidemment que 997.5 et le titre de l'alliage $\frac{997,5}{1114,8} = 0,8947$.

1625. Remarque. — Dans les hôtels des monnaies, on fait à la fois 100 litres environ de liqueur normale salée, et on la renferme dans des vases métalliques étamés ; comme la température change son titre en faisant varier son volume, Gay-Lussac avait établi des tables qui permettaient de connaître la quantité de sel contenue dans la liqueur à t^o, en supposant qu'elle en contienne réellement $0^{gr},541$ par litre à 15°.

Mais il est bien plus simple de faire chaque jour l'essai de la liqueur avec 1 gramme d'argent fin, dissous dans la même quantité d'acide que

[1] Le chlorure d'argent n'est pas absolument insoluble dans les acides et dans la solution étendue de sel marin, et il arrive toujours un moment où la dissolution précipitée par le sel marin, après l'éclaircie, est troublée par l'addition du sel marin ou la liqueur d'argent ; cette addition ayant pour résultat de modifier la solubilité du chlorure dans la dissolution. Il faut donc pour obtenir des résultats comparables, opérer toujours de la même manière, c'est-à-dire en précipitant toujours par le sel, jusqu'à cessation de trouble ; il faut de plus, comme il est dit au paragraphe suivant, opérer en même temps sur un gramme d'argent pur. Dans ces conditions, les imperfections de la méthode disparaissent, puisqu'elles affectent de la même manière, l'essai de la pièce de monnaie et celui du gramme d'argent pur. D'après M. Stas, cette compensation n'est que partielle et il vaut mieux opérer avec une solution de bromure de potassium, qui précipite exactement tout l'argent, le bromure étant absolument insoluble dans l'eau acidulée, du moins à une température qui ne dépasse pas 35°.

l'alliage. On verse dans le flacon qui contient la dissolution d'argent pur (étalon), et dans ceux qui contiennent les alliages à essayer (on opère ordinairement par série de dix essais), une même mesure de la liqueur salée, on ajoute ensuite la liqueur décime. Si l'addition de 1 centimètre cube de liqueur décime produit un précipité faible et d'égale intensité dans l'argent pur et dans l'un des alliages ; celui-ci contient évidemment 1 gramme d'argent seulement ; ordinairement, le précipité obtenu dans l'alliage étant plus fort, on éclaircit le liquide par l'agitation et on y verse

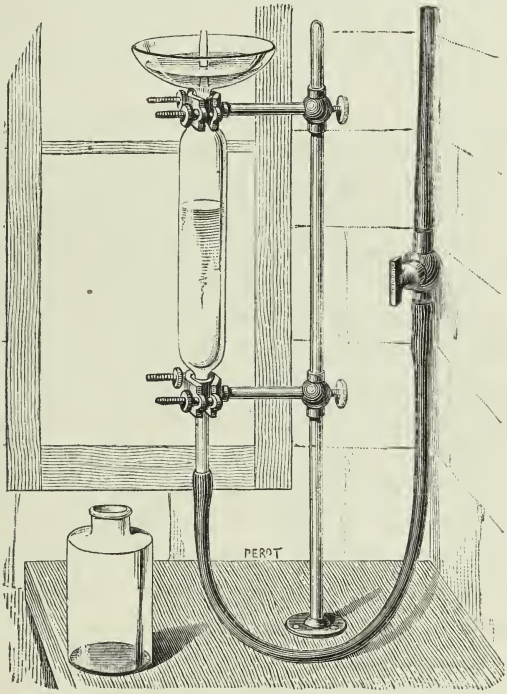


Fig. 166.

de nouveau 1 centimètre de liqueur décime salée, qui pourra déterminer un nouveau précipité. Admettons que ce précipité soit de même intensité que celui de l'étalon, l'alliage contiendra exactement 1001 d'argent.

Ordinairement, la liqueur salée est assez bien approximée, pour qu'une seule addition de la liqueur décime ne donne dans l'étalon saturé par le sel, qu'un précipité extrêmement faible, mais s'il fallait ajouter 2 centimètres cubes de liqueur décime dans l'étalon et 4 dans l'alliage, pour arriver à la précipitation complète dans les deux cas, l'alliage contiendrait 4-2 millièmes d'argent de plus que l'étalon.

1626. **Pipette de M. Stas.** — Il est de la plus grande importance de verser rigoureusement dans les essais que l'on veut comparer, le même volume de liqueur salée, on y arrive facilement au moyen de la pipette de M. Stas (*fig.* 154). On remplit cette pipette par la partie inférieure, avec un caoutchouc qui la met en communication, par un robinet, avec le réservoir d'eau salée, placé à une certaine hauteur au-dessus d'elle, l'eau salée remplit la pipette par sa propre pression, et lorsqu'elle sort de la partie supérieure effilée, on ferme celle-ci avec le doigt, on peut alors fermer le robinet du réservoir et retirer le caoutchouc, la pipette reste remplie. On n'a plus qu'à soulever le doigt pour faire écouler le contenu de la pipette.

1627. Remarque. — La méthode par voie humide, si exacte quand il s'agit de déterminer une quantité un peu considérable d'argent, est tout à fait insuffisante pour constater la présence de traces d'argent dans une matière ; la coupellation devient alors bien préférable. C'est avec cette méthode que MM. Malaguti, Durocher et Sarzeaud ont pu constater des millionièmes d'argent dans les produits d'évaporation de l'eau de la mer.

1628. **Essais des alliages d'argent contenant du mercure.** — L'argent provenant de l'amalgamation, peut retenir du mercure, s'il n'a pas été porté à une température suffisamment élevée. Dans ce cas, l'essai par voie humide donne une *surcharge*, qui est à peu près égale à la quantité de mercure contenue dans l'alliage quand celle-ci est très-faible. Ainsi, un alliage contenant 995 d'argent et 2 millièmes de mercure, paraîtra sensiblement à 997. Ce fait constaté pour la première fois par Gay-Lussac, est d'autant plus singulier que le mercure est à l'état de sel mercurique dans la dissolution d'argent fortement chargée d'acide azotique, et que les sels de bioxyde de mercure isolés ne précipitent pas par le chlorure de sodium.

On reconnaît facilement que l'on opère sur un essai mercurié, à la difficulté que l'on éprouve à éclaircir l'essai après la précipitation du chlorure, et en outre à ce caractère également signalé par Gay-Lussac, que le chlorure d'argent devient beaucoup moins altérable à la lumière. Il suffit même de 5 millièmes de mercure pour rendre le chlorure d'argent absolument inaltérable, et l'on reconnaît facilement la présence de 1 millième de ce métal à la lenteur avec laquelle le chlorure d'argent mercurié noircit, pourvu que l'on opère par comparaison avec un essai ordinaire.

Un habile essayeur de la Monnaie, Levol, a montré que l'on pouvait néanmoins déterminer le titre exact d'un essai mercurié, en saturant la

dissolution d'argent mercurié par l'acétate d'ammoniaque et opérant alors la précipitation par le sel. Il est même possible de rétablir un essai reconnu mercurié après la précipitation par le sel, en dissolvant le chlorure d'argent dans l'ammoniaque pure et précipitant ensuite par l'acide acétique; le mercure reste alors en dissolution et il devient facile de déterminer la quantité de chlore excédante, primitivement entraînée par le mercure, au moyen de la liqueur décime d'argent.

L'acétate de soude peut aussi remplacer l'acétate d'ammoniaque dans cette opération comme l'a montré Gay-Lussac.

1629. **Explication des phénomènes produits dans l'essai mercurié.** — Les expériences suivantes que j'ai publiées en 1870, feront comprendre la théorie des phénomènes :

« 1° Le chlorure d'argent bien lavé, mis au contact d'une solution très-étendue de bichlorure de mercure, change d'aspect. Il blanchit, s'il avait déjà commencé à noircir à la lumière, se divise beaucoup par l'agitation et ne se dépose plus qu'avec lenteur. Le chlorure d'argent a fixé du chlorure de mercure, mais il en reste toujours dans la liqueur, même lorsqu'elle n'en contenait que les 7 ou 8 millièmes du poids de l'argent renfermé dans le chlorure: de plus, le chlorure d'argent mercurié ne peut être lavé, même à l'eau froide, sans perdre son bichlorure et reprendre alors la propriété de noircir à la lumière. Ces faits montrent bien qu'il ne se forme pas de combinaison définie des deux chlorures, mais que l'absorption du sel de mercure par le chlorure d'argent est plutôt un phénomène analogue à ceux qui se produisent dans la teinture en mauvais teint, où l'on voit une étoffe fixer, suivant la concentration du bain de teinture, une quantité variable de matière colorante, qu'un lavage prolongé peut lui enlever en totalité.

« Quant au blanchiment du chlorure d'argent dans le bichlorure de mercure, il s'explique par une réduction partielle du sublimé corrosif qui cède au chlorure d'argent altéré le chlore qu'il avait perdu.

« 2° Une solution de nitrate mercurique, ajoutée au chlorure d'argent en suspension dans l'eau, produit le même changement dans ce chlorure ; de plus, une certaine quantité d'argent est entrée en dissolution : si l'on a ajouté 4 à 5 milligrammes de mercure, la liqueur décime de sel marin accusera à peu près le même nombre de milligrammes d'argent dans cette dissolution; au reste, la présence de l'azotate de soude ne change rien au phénomène, c'est-à-dire que si l'on ajoute du nitrate de bioxyde de mercure à un essai terminé, on aura encore à précipiter une certaine quantité d'argent, et le titre définitif de l'essai ainsi

mercurié sera le même que si l'on avait ajouté le nitrate de mercure avant de précipiter par le chlorure de sodium. Ce phénomène est dû *à la solubilité du chlorure d'argent dans l'azotate mercurique;* dans une telle dissolution, il peut évidemment se former du bichlorure de mercure que le chlorure d'argent non dissous absorbe, en prenant les propriétés que l'on constate dans l'essai mercurié, en même temps que de l'azotate d'argent, dont la présence peut être accusée par le sel marin.

« Pour mettre en évidence la solubilité du chlorure d'argent dans l'azotate mercurique, il suffit de chauffer à 100 degrés le chlorure d'argent obtenu en précipitant 1 gramme de métal, avec 10 à 12 grammes de bioxyde de mercure, 50 centimètres cubes d'eau distillée, et assez d'acide azotique, pour dissoudre l'oxyde de mercure. Le chlorure d'argent disparaît peu à peu, et, par refroidissement, il se dépose en cristaux octaédriques inaltérables à la lumière, parce qu'ils retiennent un peu de sel de mercure.

« 3° L'acétate de bioxyde de mercure dissout bien plus difficilement le chlorure d'argent. A 100 degrés, une dissolution concentrée d'acétate mercurique, contenant 23 grammes environ de bioxyde, dissout à peine le chlorure de $0^{gr},1$ d'argent. La dissolution est encore moindre à froid. On comprend alors que quelques millièmes de mercure dans un essai, en présence des acétates alcalins, ne puissent apporter de perturbation appréciable, si l'on admet que l'acétate alcalin n'a d'autre effet que de transformer les nitrates d'argent et de mercure en nitrate alcalin et acétates métalliques. La nature de l'alcali est naturellement indifférente, ce que l'on produit avec l'acétate l'ammoniaque doit se produire également avec l'acétate de soude, et cela est tellement vrai, qu'il est possible, comme je l'ai constaté, de rétablir un essai mercurié, en lui ajoutant, après qu'il est terminé, de l'acétate de soude, tout comme le faisait Levol avec l'ammoniaque et l'acide acétique ; ce qui montre que les acétates alcalins agissent sur le sel mercurique, fixé par le chlorure d'argent, comme ils le feraient sur sa dissolution.

« Il est bien entendu que l'action de l'acétate mercurique dans les essais n'est négligeable que si le mercure est en petite quantité; lorsqu'on met le chlorure d'argent en contact avec une solution un peu concentrée de cet acétate, il prend immédiatement les propriétés de l'essai mercurié[1].

[1] M. Stas est arrivé aux mêmes conclusions dans ses belles recherches de statique chimique (*Annales de physique et de chimie*, 5e série, t. III, p. 183, 1874), à cette différence près, que la solubilité du chlorure d'argent dans l'acétate mercurique se-

1630. **Essai d'un alliage d'argent contenant du soufre.** — Lorsque l'alliage contient du soufre, la dissolution dans l'acide azotique n'est pas complète, par suite de l'inaltérabilité à peu près complète du sulfure d'argent dans l'acide étendu, il reste un précipité brun ou noir, qui se dépose mal. On ajoute alors à la liqueur 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; il se dégage immédiatement d'abondantes vapeurs nitreuses par suite de l'oxydation du sulfure; on continue à chauffer au bain-marie un quart d'heure environ jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses. Tout le sulfure est attaqué et l'essai se fait à la manière ordinaire.

ARGENTURE.

1631. Dans l'argenture, on se propose d'appliquer une couche mince d'argent à la surface de certains corps, et plus particulièrement des métaux auxquels on communique ainsi la couleur, l'éclat et l'inaltérabilité de ce métal précieux, si la couche d'argent déposée est suffisamment épaisse. Avant la découverte de l'argenture galvanique, on employait et on emploie encore certains procédés que nous allons faire connaître sommairement, et qui s'appliquent surtout au cuivre et à ses alliages.

1632. **1° Par l'amalgame d'argent.** — On décape l'objet que l'on veut argenter d'abord avec des acides et ensuite on l'humecte avec un pinceau d'une dissolution de nitrate de mercure. On le recouvre ensuite d'amalgame d'argent que l'on étend sur l'objet avec une brosse en ayant soin de chauffer l'objet afin de bien ramollir l'amalgame; on porte ensuite l'objet au rouge pour volatiliser le mercure. Ce procédé ne donne pas toujours de bons résultats ; il est moins employé que le suivant.

1633. **Argenture à la feuille.** — On applique avec le brunissoir une feuille d'argent battue sur la surface métallique à recouvrir, bien décapée[1], et l'on donne de l'adhérence à la lame en chauffant l'objet

rait beaucoup plus considérable que je ne l'ai indiqué, ce qui tient sans doute à la différence de concentration des liqueurs employées et à l'état du chlorure, mais dans tous les cas, comme dans la pratique, on ne rencontre jamais que des lingots contenant au plus 8 à 10 milligrammes de mercure, cette solubilité plus ou moins grande, n'a que peu d'importance sur le résultat trouvé.

[1] On emploie pour le décapage de l'acide sulfurique additionné d'une petite quantité d'acide azotique et chlorhydrique, dans lequel on plonge l'objet chaud; il y prend un mat particulier, constitué par des petites aspérités favorables à l'adhérence du métal.

presqu'au rouge, ce qui détermine la production d'un alliage superficiel.

Les grands ornements d'église, chandeliers, croix, bénitiers, s'argentent encore par ce procédé.

1634. **Argenture à la pâte.** — On triture aussi finement que possible, puis on broie à la molette le mélange suivant, jusqu'à ce qu'il ne présente plus de grain au toucher.

Chlorure d'argent.	100 gr.
Bitartrate de potasse.	200
Sel marin.	300

On conserve cette pâte dans un flacon noir, et lorsqu'on en veut faire usage on la délaye dans de l'eau ordinaire jusqu'à consistance de bouillie et on l'applique au pinceau (au bouchon ou au pouce), sur des objets de cuivre décapés, ou même sur des objets assez légèrement dorés, pour que le cuivre puisse encore agir sur le chlorure d'argent à travers l'or. On obtient alors des teintes variées (mélange d'or et d'argent) très-recherchées. Cette méthode s'applique avantageusement à la réparation des objets argentés par diverses méthodes.

1635. **Bouillitoire ou blanchiment d'argent.** — On fait une pâte avec

Chlorure d'argent.	40 gr.
Crême de tartre en poudre.	2 kil. 500
Sel marin.	2 kil. 500

On jette plusieurs cuillerées de cette pâte dans une bouilloire en cuivre pleine d'eau bouillante, où se trouve un panier portant les objets que l'on veut blanchir, on les remue avec une spatule de bois ; après quelques minutes d'ébullition les objets sont blanchis. On blanchit ainsi les agrafes, boutons, épingles, boucles de bretelles, œillets de chaussures et de corsets et autres menus objets, avec une quantité insignifiante d'argent[1].

On obtient un blanchiment plus solide et plus éclatant en immergeant, pendant quelques secondes, les objets blanchis ou non dans une solution bouillante de

Eau.	10 litres.
Azotate d'argent.	100 gr.
Cyanure de potassium.	600 gr.

[1] D'après M. Roseleur, 1 kil. d'œillets métalliques se blanchit à l'argent, au prix de 50 centimes, tous frais et bénéfice compris (*Guide pratique du doreur et de l'argenteur*).

1635. **Argenture galvanique.** — Nous renvoyons le lecteur aux Traités de physique pour le détail et la théorie des opérations d'argenture, nous indiquons ici seulement la composition de quelques bains employés à cet usage.

N° 1	Eau	10 kil.
	Cyanure de potassium	500 gr.
	Cyanure d'argent provenant de	250 gr. d'argent.
N° 2	Eau	1 kil.
	Chlorure d'argent	12 gr.
	Cyanure de potassium	45 gr.
	Carbonate de soude	45 gr.
	Sel marin	15 gr.

1636. **Argenture des glaces.** — L'étamage des glaces au moyen de l'amalgame d'étain est aujourd'hui presque exclusivement remplacé par l'argenture. Ce procédé, beaucoup plus rapide et plus économique, a d'ailleurs l'avantage inestimable de supprimer l'une des industries les plus insalubres que l'on connaisse.

Le premier dépôt continu d'argent à la surface du verre a été obtenu vers 1830 par Liebig, au moyen d'une solution d'argent qu'il réduisait par l'aldéhyde. C'est seulement en 1843 que Drayton essaya, le premier, l'application industrielle de réactions analogues à l'argenture des miroirs. L'aldéhyde, dans ses expériences, était remplacée par des corps de même nature, mais plus abondants, tels que les essences de girofle et de thym. Mais les glaces obtenues par Drayton, d'abord nettes et brillantes se recouvraient de taches d'un brun rougeâtre, provenant de ce que l'argent en se précipitant à la surface du verre entraîne avec lui un peu d'essence qui se résinifie à la longue au contact de l'air. Beaucoup d'autres procédés ont été proposés et appliqués depuis, mais l'un des plus pratiques est celui de M. Petitjean, qui est encore exploité en grand, à Paris.

1137. **Procédé de M. Petitjean.** — « On prépare deux dissolutions argentiques ; pour faire la première, on prend 100 grammes de nitrate d'argent, qui sont traités par 62 grammes d'ammoniaque liquide, de 870° à 880° de densité et 500 grammes d'eau distillée, le tout est filtré.

« Cette solution est étendue de 16 fois son volume d'eau distillée, à laquelle on ajoute goutte à goutte en agitant fortement, $7^{gr},5$ d'acide tartrique dissous préalablement dans 30 grammes d'eau distillée. C'est la liqueur n° 1.

« La seconde liqueur est préparée de la même manière, sauf que la quantité d'acide tartrique doit être doublée.

« Après avoir décapé la glace avec de la potée d'étain blanche, délayée dans de l'eau, que l'on étend sur toute la superficie avec un tampon en peau de chamois, on laisse sécher. Quelques minutes après, on essuie avec une autre peau de chamois ou un linge doux ; la glace ainsi nettoyée est déposée sur un ratelier à claire-voie, et avec un rouleau ou cylindre en caoutchouc, *baigné dans l'eau distillée*, que l'on passe et repasse trois ou quatre fois sur la glace, on enlève tous les atomes de poussière qui pourraient rester attachés au verre, lequel doit être très-pur et très-propre, puis on place la glace sur une toile métallique chauffée de 40° à 50° centigrades, recouverte d'une toile cirée ou vernie. La glace placée horizontalement, on verse sur toute sa surface la liqueur n° 1 (environ 3 millimètres d'épaisseur, et autant que la capillarité peut en retenir sur le verre sans qu'il y ait coulure) ; au bout de 7 à 10 minutes, on voit le dépôt qui commence à se former, et 10 à 15 minutes après, le travail est fait, la couche d'argent est parfaitement formée et déjà l'opacité serait suffisante pour satisfaire les apparences d'une belle glace. On lève d'un côté la glace en lui laissant une pente, on lave avec une peau de chamois et on jette de l'eau ordinaire un peu plus que tiède, mais pas trop chaude, pour enlever la poudre non adhérente au verre.

« Immédiatement on remet la glace dans sa position horizontale, on verse dessus la liqueur n° 2 ; en 12 ou 15 minutes, le dépôt est complet, on lave de la même façon, on fait sécher la couche d'argent que l'on peint d'une peinture composée de minium, d'huile siccative et d'essence ; 4 à 5 heures après, la peinture étant sèche, on pourrait livrer la glace au commerce[1]. »

Il est bon de donner une seconde couche de peinture pour mieux préserver l'argenture ; il vaut mieux aussi employer de l'acide tartrique dissous depuis longtemps, et moisi, que de l'acide récemment dissous.

1638. **Perfectionnement de M. Lenoir.** — Les glaces argentées à l'acide tartrique ont une teinte jaunâtre qui modifie d'une manière fâcheuse la couleur des objets ; l'adhérence de l'argent au verre n'est pas très-considérable, aussi voit-on souvent dans des glaces qui reçoivent la lumière directe du soleil la couche d'argent se détacher du verre, sur une étendue plus ou moins considérable, par suite des dilatations dues à l'échauffement de la lame d'argent. On donne à cette lame une adhérence beaucoup plus considérable et la teinte des an-

[1] *Répertoire de Chimie appliquée*, t. I, p. 521.

ciens miroirs, en versant sur elle, aussitôt après l'argenture de la glace, une dissolution étendue de cyanure de mercure dans le cyanure de potassium. Une portion de l'argent déplace du mercure qui amalgame immédiatement le reste. On recouvre ensuite la glace d'une couche de vernis.

1639. **Argenture des miroirs de télescopes.** — On se propose d'obtenir une surface extrêmement mince et très-brillante d'argent, dont le verre convenablement taillé n'est que le support. L'argenture à l'acide tartrique ne présente pas cette dernière qualité, il faut alors avoir recours au procédé de M. A. Martin[1] que nous reproduisons ici textuellement.

« On prépare quatre solutions qui, conservées isolément, ne subissent aucune altération :

1° Une solution de 40 grammes de nitrate d'argent cristallisé dans un litre d'eau distillée.

2° Une solution de 6 grammes de nitrate d'ammoniaque pur dans 100 grammes d'eau.

3° Une solution de 10 grammes de potasse caustique (bien exempte de carbonate et de chlorure) dans 100 grammes d'eau.

4° On fait dissoudre 25 grammes de sucre dans 250 grammes d'eau ; on ajoute 3 grammes d'acide tartrique ; on porte à l'ébullition, que l'on maintient pendant 10 minutes environ pour produire l'inversion du sucre, et on laisse refroidir. On ajoute alors 50 centimètres cubes d'alcool, pour empêcher la fermentation de se produire plus tard, et on étend avec de l'eau pour former le volume de 1/2 litre, si l'argenture doit être faite en hiver, ou plus si l'opération doit être faite en été.

« Nous prendrons pour exemple d'argenture celle d'un miroir de 10 centimètres de diamètre. On verse à la surface du verre, que l'on a épousseté à l'aide d'un pinceau en blaireau, quelques gouttes d'acide nitrique concentré, et, à l'aide d'un tampon de beau coton cardé, exempt de corps étrangers, on nettoie le verre avec soin, on le rince à l'eau et on l'essuie avec un linge fin bien propre. On fait ensuite sur la même surface un mélange de volumes à peu près égaux de la solution de potasse (n° 3) et d'alcool, et l'on s'en sert pour nettoyer le verre avec une touffe de coton. Ce liquide, de consistance un peu sirupeuse, a la propriété de mouiller le verre sans se retirer sur les bords, comme le ferait un autre liquide. On plonge la face ainsi couverte du miroir

[1] Les *Mondes*, 17 juin 1875.

dans un vase contenant de l'eau de pureté moyenne : on la frotte bien avec un blaireau pour faire dissoudre la couche alcaline, et on renverse la surface nettoyée sur une assiette dans laquelle on a mis de l'eau pure, en ayant soin qu'entre la surface et le fond de l'assiette il y ait au moins 1/2 centimètre d'épaisseur d'eau, ce que l'on obtient en soutenant le miroir avec trois petites cales de bois ou de baleine, et, par un léger balancement, on entraîne le liquide du lavage précédent.

« Dans un premier verre à pied de grandeur convenable on verse :

15 centimètres cubes de la solution de nitrate d'argent n° 1 ;

15 centimètres cubes de la solution de nitrate d'ammoniaque n° 2.

Dans un second verre :

15 centimètres cubes de la solution de potasse n° 3 ;

15 centimètres cubes de la liqueur de sucre interverti n° 4, et on verse dans le premier verre.

« Ce mélange est introduit dans une petite assiette, et l'on y porte rapidement le miroir resté sur l'eau ; on maintient ce dernier à 1/2 centimètre du fond, comme on l'avait fait pour l'eau, et l'on agite doucement d'une manière continue. Si les liquides ont été bien préparés, la transparence du premier mélange n'est pas altérée lorsqu'on y verse le mélange de potasse et de sucre. Ce liquide définitif doit, au bout d'une demi-minute environ, se colorer en jaune rosé, jaune brun, puis noir d'encre. A ce moment l'argent commence à se déposer sur les bords de l'assiette avec une couleur de platine ; le verre s'argente ensuite, suivant une couche bien régulière, sans marbrures prononcées : on continue à agiter de temps à autre, et lorsque le liquide, qui est devenu trouble et grisâtre, se couvre de plaques d'argent brillant, l'opération est terminée. On retire le miroir, on le lave avec soin sous un filet d'eau suffisamment abondant, et, après avoir passé rapidement de l'eau distillée à la surface, on le laisse bien sécher sur la tranche en l'appuyant sur des doubles de papier buvard. La surface apparaît alors brillante et recouverte seulement d'un léger voile, que l'on enlève très-facilement à l'aide d'un tampon de peau de chamois portant un peu de rouge fin d'Angleterre. *Mais si la potasse est bien décarbonatée et le nettoyage de la surface bien fait, l'argenture est parfaitement brillante et polie sous ce voile, et il n'y a pas lieu d'insister sur le frottement au tampon.* »

CHAPITRE XXVI

OR

Au = 98,5.

1640. **Préparation de l'or pur.** — On arrive rapidement à préparer l'or dans un état de pureté absolue, en se servant des cornets qui proviennent des essais d'or. Ces cornets ne renferment que des traces de métaux étrangers (argent et cuivre), et ils sont complétement exempts de platine ; on les dissout dans l'eau régale, on évapore à siccité au bain-marie et on reprend par l'eau distillée, qui ne dissout pas le chlorure d'argent. La liqueur filtrée, mélangée à un corps réducteur, laisse déposer de l'or pur, que l'on fond avec un peu de nitre et de borax, après l'avoir bien lavé.

Les réducteurs que l'on peut employer sont nombreux; ceux qui ont été utilisés par divers chimistes pour cette préparation sont le phosphore, l'acide sulfureux, la solution chlorhydrique de protochlorure d'antimoine ou d'acide arsénieux. On recommande aussi l'acide oxalique, mais, dans le cas où l'on emploie ce corps, il convient d'alcaliniser préalablement la liqueur d'or en y ajoutant un excès de bicarbonate de soude.

Le procédé le plus sûr et le plus rapide de purification de l'or des cornets consiste à les fondre dans une petite nacelle de porcelaine placée dans un tube de même substance que l'on chauffe au rouge vif. Le métal étant fondu, on fait passer dans le tube un courant de chlore qui transforme l'argent et les métaux communs en chlorures volatils à cette haute température. L'affinage dure peu de temps; on chasse ensuite le chlore par un courant d'air, afin que l'or ne se refroidisse pas au contact de ce métalloïde, et ne forme pas avec lui, à une température peu élevée, du sesquichlorure d'or volatil.

Cette dernière méthode permet de retirer l'or pur des alliages de ce métal exempts de platine, mais ceux que l'on fabrique actuellement en

renferment toujours quelques millièmes, provenant de l'or d'affinage qui sert à les préparer, et le chlore n'agit pas non plus sur le platine à une haute température.

L'or des essais ne contient jamais de platine, parce que ce métal allié à l'argent se dissout intégralement dans l'acide azotique, quand l'alliage contient en outre une proportion d'or égale au moins à 10 fois celle du platine (Vauquelin). Il faudrait donc, si l'on n'avait à sa disposition que de l'or d'affinage, l'allier avec trois fois son poids d'argent, et traiter l'alliage réduit en feuilles minces par l'acide azotique, comme s'il s'agissait de faire un essai d'or.

Si l'on se contente de dissoudre l'or d'affinage dans l'eau régale et de traiter le chlorure d'or par les réducteurs indiqués plus haut, l'or entraînera toujours des traces de platine.

1641. **Propriétés.** — On connaît la belle couleur jaune de l'or et l'éclat remarquable qu'il prend par le polissage. C'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux; on le réduit en lames de $\frac{1}{10000}$ de millimètre, qui laissent passer une lumière verte complémentaire de la lumière réfléchie par le métal. C'est le plus lourd des métaux usuels après le platine; sa densité est égale à 19,5. Il est un peu moins fusible que le cuivre et l'argent; il fond à 1200° environ, et donne un liquide vert bleuâtre qui n'émet pas de vapeurs sensibles à cette température. Cependant, on le volatilise facilement dans la flamme du chalumeau à hydrogène et à oxygène en une belle vapeur violette. Par refroidissement lent, l'or cristallise en octaèdres réguliers.

C'est avec le platine le plus inaltérable des métaux usuels; il ne se ternit à l'air dans aucune circonstance. Le chlore et le brome sont les seuls métalloïdes capables de l'attaquer à froid. Chauffé dans le chlore à 200°, il donne un sesquichlorure d'or volatil. Il se combine avec l'arsenic et le phosphore à chaud; l'action des autres métalloïdes est nulle. Il s'allie avec presque tous les métaux, et notamment avec le mercure qui le dissout très-facilement. Le plomb, le zinc, l'étain, l'antimoine et le bismuth le rendent extrêmement cassant.

Aucun acide ne l'attaque, l'acide sélénique excepté; l'*eau régale* seule le dissout; les alcalis et les azotates alcalins ne l'altèrent point; mais il se dissout dans les polysulfures alcalins, par suite de la tendance du sulfure acide d'or à se combiner avec les sulfures alcalins.

OXYDES D'OR.

1642. L'or forme deux oxydes : le sous-oxyde, Au^2O, que l'on obtient

en décomposant le sous-chlorure d'or, Au^2Cl, par la potasse ; c'est une poudre d'un violet foncé, peu stable, que l'acide chlorhydrique décompose en donnant du sesquichlorure d'or et de l'or métallique.

Le sesquioxyde d'or, ou acide aurique, Au^2O^3, est une poudre brune, décomposable, à 240°, en or et oxygène, qui se combine facilement aux bases et produit des combinaisons salines bien définies (aurates).

1643. **Préparation de l'acide aurique.** — On verse dans une solution de chlorure d'or assez de potasse pour redissoudre complétement le précipité, et l'on porte le liquide à l'ébullition pendant un quart d'heure environ. La solution, qui d'abord était brun foncée, se décolore peu à peu et prend une teinte d'un jaune clair due à la production d'aurate de potasse soluble.

On verse alors dans la liqueur un léger excès d'acide sulfurique qui précipite l'acide aurique, et on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par les sels de baryte. Ainsi obtenu, l'acide aurique retient des traces de potasse, qu'on lui enlève au moyen de l'acide azotique concentré, qui le dissout facilement. En étendant la liqueur d'une quantité d'eau suffisante, on précipite l'acide aurique absolument dépouillé de potasse ; il ne reste plus qu'à le laver pour enlever l'acide azotique.

L'acide aurique se dissout facilement dans la potasse et dans la soude, dans l'acide chlorhydrique et bromhydrique, qui le transforment en chlorure et en bromure. Il est insoluble dans les oxacides étendus ; seul, l'acide azotique concentré le dissout.

L'acide fluorhydrique n'agit pas sur l'acide aurique et se comporte donc, dans cette circonstance, comme un oxacide (Frémy).

Aurate de potasse, $KO,Au^2O^3 + 6HO$.

1644. M. Frémy a obtenu l'aurate de potasse cristallisé en évaporant d'abord à feu nu, et ensuite dans le vide, une dissolution d'acide aurique dans un petit excès de potasse bien pure. L'aurate de potasse cristallise en petites aiguilles d'un jaune pâle ; on dessèche ces cristaux dans le vide, sur de la porcelaine dégourdie. Dans la concentration de l'aurate de potasse, il se précipite toujours un peu d'or métallique réduit par les matières organiques contenues dans la potasse.

La dissolution d'aurate de potasse donne des précipités avec la plupart des sels métalliques, mais ces composés ont été peu étudiés.

1645. **Aurosulfite de potasse.** — Le sulfite de potasse, qui réduit

si facilement le perchlorure d'or, agit d'une manière toute spéciale sur l'aurate de potasse. Lorsqu'on verse goutte à goutte du sulfite de potasse dans une dissolution alcaline d'aurate de potasse, la liqueur se colore d'abord en brun, et laisse déposer presque aussitôt un sel qui cristallise en belles aiguilles jaunes; c'est l'aurosulfite de potasse de M. Frémy.

Ce sel est presque insoluble dans une liqueur alcaline; il se dissout dans l'eau pure en se décomposant, surtout à chaud; il donne alors un dépôt d'or métallique. Les acides le décomposent en dégageant de l'acide sulfureux et en donnant un dépôt d'or métallique. Il se décompose spontanément à la longue, immédiatement sous l'influence de la chaleur en donnant de l'or et du sulfate de potasse.

On peut représenter sa composition par la formule

$$(KO,Au^2O^3)+4(KO,HO,S^2O^4).$$

Chlorures d'or.

1646. **Sous-chlorure** Au^2Cl. — Les chlorures d'or correspondent aux oxydes; le sous-chlorure s'obtient en chauffant vers 200° le sesquichlorure. C'est un corps d'un blanc jaunâtre insoluble dans l'eau froide, et décomposable par l'eau bouillante en or métallique et sesquichlorure.

1647. **Sesquichlorure** Au^2Cl^3. — C'est le principal composé de l'or. En dissolvant l'or dans l'eau régale, on obtient une combinaison de chlorure d'or avec l'acide chlorhydrique ou le chlorure d'azotyle AzO^2Cl, suivant que l'eau régale contient un excès d'acide chlorhydrique ou azotique. Ces deux composés sont cristallisés.

Pour obtenir le chlorure pur, on dissout ordinairement le métal dans une eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique; on évapore au bain-marie. Il se dépose dans la liqueur acide de longs cristaux jaunes Au^2Cl^3,HCl, qui se décomposent quand on chauffe davantage. On élève peu à peu la température jusqu'au moment où il commence à se dégager un peu de chlore; la dissolution se prend alors en une masse rouge foncé, cristalline et déliquescente de sesquichlorure Au^2Cl^3, dont la dissolution est orangée. On obtient aussi ce composé anhydre en faisant agir le chlore sur de l'or chauffé vers 200°; il se volatilise dans le courant de chlore, en longues aiguilles, brun rougeâtre, déliquescentes.

L'hydrogène, l'oxyde de carbone, le phosphore, le bioxyde d'azote, les acides sulfureux, phosphoreux, les sels de sous-oxyde de mercure,

de protoxyde de fer, etc., presque toutes les matières organiques, surtout en présence des alcalis (le sucre, par exemple), réduisent la dissolution d'or et en précipitent l'or métallique.

Nous avons vu l'action des alcalis sur la dissolution d'or (1647); l'action des carbonates alcalins est la même; l'action de l'ammoniaque mérite une mention spéciale.

1648. **Or fulminant.** — Lorsqu'on fait digérer du chlorure avec un excès d'ammoniaque, on obtient un corps jaune fulminant qui retient toujours du chlore (4 ou 5 pour 100 environ); ce produit, traité par un mélange de potasse caustique et d'ammoniaque, laisse un résidu de couleur grise qui détone par le choc, le frottement, ou par une faible chaleur. Ce dernier corps ne contient plus de chlore; sa composition peut se représenter par l'une des deux formules suivantes :

$$(AzH^3)^2(Au^2O^3),HO = AzH^5,Au^2Az + 4HO.$$

On l'obtient également en faisant digérer de l'acide aurique dans l'ammoniaque.

1649. **Chlorures doubles.** — Le chlorure d'or s'unit à la plupart des chlorures métalliques avec lesquels il forme des combinaisons solubles et bien cristallisées.

Les plus importants de ces composés sont les chlorures doubles d'or et de potassium et de sodium

$$KCl,Au^2Cl^3 + 5HO \quad \text{et} \quad NaCl,Au^2Cl^3,4HO$$

qui sont employés dans la photographie pour le fixage des épreuves.

Bromures et iodures d'or.

1650. On ne connaît que le sesquibromure, qui correspond au sesquichlorure. Il est d'un gris noirâtre; il cristallise assez facilement dans l'eau. Il existe aussi des bromures doubles : le sel de potassium répond à la formule :

$$KBr,Au^2Br^3 + 5HO.$$

Le sous-iodure d'or a été seul isolé; il se produit lorsqu'on précipite le chlorure d'or par l'iodure de potassium.

Le précipité est un mélange d'iode et de sous-iodure qu'on lave à l'eau pure, pour enlever l'excès de chlorure d'or; on chauffe ensuite légèrement le précipité pour volatiliser l'iode.

C'est une poudre d'un jaune citron qui se décompose à 120°. L'alcool

et l'éther le décomposent; traité par les iodures solubles, il se transforme en sesquiiodure qui s'unit à l'iodure soluble. C'est pour cela qu'on ne peut employer un excès d'iodure dans la préparation du sous-iodure d'or.

Cyanures d'or.

1651. Ils correspondent aux chlorures, et donnent naissance à des cyanures doubles solubles. Le plus stable et le plus important est le sous-cyanure.

1652. **Sous-cyanure d'or** Au^2Cy. — En dissolvant à chaud, dans le cyanure de potassium l'or fulminant obtenu en précipitant le perchlorure d'or par l'ammoniaque, il se dépose, par refroidissement, de longs cristaux prismatiques de cyanure double $KCy + Au^2Cy$. Ces cristaux sont dissous dans l'acide chlorhydrique, et l'on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu repris par l'eau laisse une poudre jaune cristalline insoluble de protocyanure altérable à la lumière.

Aucun acide ne l'attaque; les alcalis le dédoublent difficilement en or métallique et cyanure double.

Le plus important de ces cyanures est le cyanure double de potassium et d'or $KCy + Au^2Cy$ que l'on emploie dans la dorure galvanique. Il cristallise en prismes incolores anhydres, inaltérables à l'air; il se dissout dans 7 parties d'eau froide et un peu moins de la moitié de son poids d'eau bouillante.

1653. **Sesquicyanure** Au^2Cy^3. — Lorsqu'on verse peu à peu une solution de 10 parties de perchlorure d'or aussi neutre que possible dans une dissolution concentrée et chaude de 13 parties de cyanure de potassium, on obtient une solution incolore qui laisse déposer, par refroidissement, de grandes tables incolores de cyanure double

$$KCy,Au^2Cy^3 + Aq$$

que l'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Ces cristaux sont efflorescents et très-solubles dans l'eau. Par la chaleur, ils se décomposent d'abord en cyanure double Au^2Cy,KCy.

Le sesquicyanure double de potassium, traité par l'acide fluosilicique, donne une solution qui, évaporée, laisse déposer des cristaux incolores de sesquicyanure. On peut encore traiter par l'acide chlorhydrique le cyanure double d'or et d'argent.

$$AgCy,Au^2Cy^3.$$

Hyposulfite d'or et de soude $(Au^2O,S^2O^2),(NaO,S^2O^2)^3,4HO$.

C'est le seul sel d'or que l'on connaisse; il a été découvert par MM. Gélis et Fordos.

1654. **Préparation et propriétés.** — On le prépare en mêlant des dissolutions concentrées de chlorure d'or et d'hyposulfite de soude, et en précipitant le sel par l'alcool. On le purifie en le redissolvant dans l'eau et en le précipitant par l'alcool, qui n'en dissout que fort peu.

Ce composé est très-remarquable en ce qu'il ne présente ni les réactions des sels d'or, ni celles des hyposulfites. Ainsi, le sulfate de fer et l'acide oxalique, n'en précipitent pas l'or; la dissolution d'étain ne donne pas de précipité de pourpre de Cassius; l'acide chlorhydrique ne donne pas le précipité de soufre des hyposulfites. Mais la chaleur le détruit facilement en donnant de l'or métallique et un sulfate.

La dissolution de ce sel (ou le mélange de chlorure d'or et d'hyposulfite de soude) a été proposée par M. Fizeau pour fixer les épreuves daguerriennes.

CARACTÈRES DE LA DISSOLUTION D'OR.

1655. *Potasse.* — précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité jaune d'or fulminant.

Carbonate de potasse. — Pas de précipité.

Carbonate d'ammoniaque. — Agit comme l'ammoniaque. Dégagement d'acide carbonique.

Acide oxalique. — Coloration noire; à chaud, réduction instantanée de l'or, surtout dans les liqueurs alcalines. Dans ces circonstances, la plupart des matières organiques réduisent l'or à l'état métallique.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir ne se formant que dans des liqueurs très-acides.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un excès de réactif.

La dissolution d'or tache la peau en rose, sa réaction est toujours acide. Traitée par un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain, elle donne un précipité connu sous le nom de pourpre de Cassius, qui est employé pour colorer le verre, les cristaux et la porcelaine en rose et en pourpre. Le protochlorure d'étain donne un précipité brun, contenant beaucoup d'or métallique, le bichlorure ne donne rien.

Pourpre de Cassius.

Cette substance porte le nom du chimiste de Leyde qui la découvrit en 1683. Elle a été depuis cette époque l'objet d'un grand nombre de travaux qui ont conduit leurs auteurs à des conclusions différentes.

1656. **Préparation.** — On le prépare en précipitant une solution d'or métallique par une dissolution d'étain contenant équivalents égaux de protochlorure et de bichlorure d'étain (sesquichlorure de Fuchs). D'après Berzélius[1], on obtient un beau pourpre en opérant de la manière suivante.

On évapore au bain-marie la dissolution d'or dans l'eau régale après y avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique, jusqu'au moment où l'excès d'acide azotique est détruit, on redissout la matière et on l'étend de beaucoup d'eau. La liqueur est suffisamment étendue, si une baguette de verre, trempée dans une solution de sesquichlorure d'étain, donne quand on la plonge dans la dissolution d'or, un précipité qui se redissout complétement par l'agitation de la liqueur, et lui communique une couleur rouge ou pourpre. Si, au contraire, le précipité ne disparaît pas, il faut y ajouter une plus grande quantité d'eau. On ajoute ensuite la solution de sesquichlorure par petites portions, et on l'agite continuellement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chlorure d'or, en évitant toutefois de mettre le sel d'étain en excès. La liqueur mélangée est d'un rouge brun foncé ; vue par transparence, elle est limpide et d'un rouge pourpre foncé. On la laisse ensuite reposer pendant 24 heures ; dans cet intervalle le pourpre se dépose. La liqueur est alors incolore ou elle a une faible teinte rouge rose, ce qui indique que tout le pourpre n'est pas précipité. Il faut attendre que la précipitation soit complète avant de filtrer, car cette opération aurait lieu avec une extrême lenteur ; on peut activer la précipitation en faisant bouillir avec une solution de sel marin.

Pelletier et après lui M. Figuier préparent le pourpre de Cassius, en précipitant la dissolution étendue d'or (20 grammes d'or dans 750 grammes d'eau) par de la grenaille d'étain, le liquide se trouble et devient brunâtre, puis pourpre. L'opération se termine comme précédemment.

[1] *Traité de chimie*, t. II, p. 382 et 383.

Le pourpre bien lavé est d'un brun foncé, il devient plus clair par la dessication. Par la calcination, il perd seulement de l'eau, traité alors par l'eau régale, il donne une dissolution de chlorure d'or et laisse un dépôt d'acide stannique blanc. Si on le traite à l'état humide par l'acide chlorhydrique, il se forme une solution de bichlorure d'étain et il reste de l'or métallique.

L'ammoniaque caustique dissout le pourpre humide, en une liqueur pourpre qui se décolore lentement, en donnant un dépôt gélatineux d'oxyde d'étain avec séparation d'or métallique. Une température de 60 à 80° détermine la précipitation rapide du pourpre de Cassius sans qu'il puisse être redissous.

1657. **Constitution du pourpre de Cassius.** — Ce corps a une composition variable, suivant son mode de préparation ; mais on peut toujours la représenter par un mélange à proportion variable, d'acide stannique hydraté et d'or métallique. Cette circonstance jointe à ce fait déjà signalé par Macquer que l'or réduit de ses dissolutions suffisamment étendues, peut, à l'état de pureté, affecter les mêmes nuances que les divers pourpres de Cassius, a conduit beaucoup de chimistes à considérer ce corps comme un véritable mélange. Proust fit remarquer le premier que le pourpre trituré avec du mercure, ne perdait pas d'or ; il admettait que ce métal se trouvait dans le pourpre à un état de combinaison particulier. Mais rien n'indiquant la possibilité d'une combinaison d'un oxyde et d'un métal, tandis qu'il est naturel de concevoir l'union de deux oxydes, Berzélius et M. Dumas l'envisagèrent comme un stannate double de protoxyde d'étain et d'un oxyde d'or inférieur :

$$Au^2O, SnO^2 + SnO . SnO^2 + 4HO.$$

Cette formule explique facilement tous les faits observés[1] ; la variation dans la proportion d'acide stannique serait due à un mélange ; elle a été admise par divers chimistes qui se sont plus récemment occupés du pourpre de Cassius (Fuchs, Barral).

D'un autre côté, Mercadieu et après lui Gay-Lussac, avaient appelé l'attention des chimistes sur un pourpre qui prend naissance quand on attaque par l'acide azotique des alliages d'argent (ou de zinc) contenant à la fois de l'étain et de l'or dans la proportion où ils existent dans le pourpre de Cassius. L'or étant inattaquable par l'acide azotique, Gay-

[1] M. Figuier admet que le pourpre est un stannate de sous-oxyde d'or ; mais alors il devrait perdre de l'oxygène par la calcination et donner du chlorure d'or par l'action de l'acide chlorhydrique.

Lussac en concluait que ce métal existait à l'état de mélange dans le pourpre, mais rien ne prouve que l'or conserve son inoxydabilité quand il est allié à l'étain, puisque l'acide azotique, ordinairement sans action sur le platine le dissout quand il est allié à l'argent, de plus son pourpre insoluble dans l'ammoniaque n'était pas nécessairement identique à celui de Cassius.

1658. **Le pourpre de Cassius est une laque colorée par l'or.** — Cette opinion s'appuie sur les faits suivants :

Si l'on verse une solution d'or dans un liquide tenant en suspension de l'oxyde d'étain hydraté, et qu'on y ajoute ensuite un corps réducteur, l'or réduit se précipite en presque totalité sur l'oxyde d'étain qui prend la couleur et les caractères du pourpre de Cassius[1]. Aussi le mercure n'enlève par l'or au pourpre ainsi obtenu. L'alumine hydratée donne aussi dans les mêmes circonstances une laque colorée par l'or.

L'or peut donc donner des laques colorées, et son insolubilité dans le mercure, lorsqu'il est engagé dans ce genre particulier de combinaisons n'est pas plus étrange que celle de la plupart des matières colorantes, ordinairement solubles dans l'eau ou dans d'autres réactifs, et qui deviennent insolubles dans ces mêmes milieux par leur union avec les mordants, tels que l'oxyde d'étain ou l'alumine.

La solubilité du pourpre de Cassius dans l'ammoniaque caustique avec dépôt lent d'or métallique et d'hydrate stannique, s'accorde très-bien avec cette manière d'envisager la constitution de ce corps. Cette propriété n'est pas en effet un caractère spécifique du pourpre de Cassius, celui-ci est ou n'est pas soluble dans l'ammoniaque selon que l'oxyde d'étain qu'il contient est lui-même soluble ou insoluble dans cet agent. L'oxyde d'étain préparé à froid étant soluble dans l'ammoniaque, tout pourpre préparé à froid, même celui de Gay-Lussac (obtenu à une douce chaleur) est soluble dans l'ammoniaque ; tout pourpre préparé ou chauffé à 100° y est insoluble parce que l'oxyde d'étain qu'on obtiendrait dans ces conditions y est insoluble.

On voit aussi que toutes les autres réactions du pourpre de Cassius s'expliquent aisément dans cette hypothèse (H^i Debray).

[1] On peut faire l'expérience de la manière suivante. On ajoute du sel marin à une dissolution de bichlorure d'étain étendue préalablement bouillie, pour en précipiter l'oxyde d'étain ; on ajoute du chlorure d'or à la dissolution puis de l'acide oxalique; en chauffant légèrement, l'oxyde d'étain se colore en pourpre et c'est à peine s'il se dépose de l'or sur les parois du vase.

ALLIAGES D'OR.

1659. On allie l'or au cuivre, afin de lui donner un peu de dureté; ces alliages sont d'ailleurs très-peu altérables. Leur fabrication est soumise au même contrôle que ceux d'argent, et leur titre est réglé par une loi. On connaît plusieurs titres pour l'or :

	Titre.	Tolérance.
Monnaies.	$\frac{900}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Médailles.	$\frac{916}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Bijoux et orfévrerie d'or. .	$\frac{750}{1000}$, $\frac{840}{1000}$, $\frac{920}{1000}$	$\frac{5}{1000}$

Les bijoux sont toujours au titre de 750, leur couleur varie avec la proportion d'argent et de cuivre qu'ils contiennent. Allié avec du cuivre seulement, l'or est rouge, il est vert s'il ne contient que de l'argent. On obtient les couleurs intermédiaires en alliant les trois métaux en proportions convenables.

ESSAI DES MATIÈRES D'OR.

1660. L'essai des matières d'or se fait par une méthode très-exacte, qui est pratiquée depuis des siècles. L'or se coupelle comme l'argent, mais il est impossible d'employer cette méthode pour les alliages ordinaires, parce qu'elle est nécessairement en défaut quand l'alliage contient de l'argent, et que, dans tous les cas, elle est peu précise, un peu d'or pouvant passer dans la coupelle et un peu de cuivre et de plomb restant dans le bouton d'or. On évite ces inconvénients en procédant de la manière suivante : on ajoute à la matière à essayer une certaine quantité d'argent et de plomb, et l'on coupelle ; on obtient ainsi un bouton, alliage d'or et d'argent, qui contient tout l'or. En le traitant par l'acide azotique de concentration convenable, on dissout tout l'argent, si la proportion de ce métal est convenable, et l'or reste avec la forme primitive de l'alliage, sans donner trace de poussière. L'expérience a démontré que l'alliage le plus convenable pour ces essais contenait 1 partie d'or pour 3 d'argent.

Cela posé, voici comment on procède à l'essai d'une pièce de monnaie : on fond 500 milligrammes de l'alliage [1], supposé contenir

[1] On se sert d'une boîte de poids, dont le poids principal égal à 0g,500, est divisé en 1000 parties comme un gramme ordinaire, 100 de ces parties valent donc 50 millièmes. Cette division a l'avantage de donner immédiatement le titre en millièmes.

450 milligrammes d'or pur, on y ajoute 1gr,350 d'argent; les deux métaux, enveloppés de papier, sont introduits dans une coupelle contenant 5 grammes de plomb fondu. La coupellation se fait comme à l'ordinaire, seulement on n'a pas à craindre le rochage. Le bouton est aplati sur un mortier, puis passé sous un laminoir réglé de manière à donner une lame d'épaisseur convenable. On recuit cette lame et l'on en fait un cornet que l'on introduit dans un matras d'essayeur, contenant 30 grammes d'acide azotique à 22° de Baumé. On fait bouillir pendant quelques minutes, puis on décante et l'on ajoute de nouvel acide à 32°. Après avoir fait bouillir dix minutes environ, on décante de nouveau, on remet une troisième fois de l'acide à 32°, on fait bouillir 10 minutes, et on lave à l'eau distillée. On emplit ensuite le matras d'eau et on le renverse de manière à faire tomber le cornet d'or dans un petit creuset; après avoir séparé la majeure partie de l'eau, on chauffe le creuset dans le moufle. Cette dernière opération a pour but de donner de la cohérence au cornet; sous l'influence de la chaleur, on rapproche ses molécules, ses dimensions diminuent et il devient assez solide pour qu'on puisse le manier sans le briser. Il ne reste plus qu'à le peser.

La quantité de plomb à employer dépend du titre de l'alliage, ou, plus exactement, de la quantité de cuivre qu'il contient; voici le dosage adopté au laboratoire de l'administration des monnaies:

Titre de l'or allié au cuivre.	Plomb nécessaire pour enlever le cuivre d'une partie de l'alliage par la coupellation.
1000 millièmes.	1
900 —	10
800 —	16
700 —	22
600 —	24
500 —	26
400 millièmes et au-dessous.	34

Ainsi, pour l'alliage des monnaies, on prendra 5 grammes de plomb et 0gr,5 d'alliage; pour celui des bijoux, 10 grammes de plomb environ pour la même quantité d'alliage.

1661. Remarques. L'or obtenu dans cette opération n'est pas absolument pur, il contient des traces d'argent. Dans la coupellation, un peu d'or pénètre dans la coupelle, et si la coupellation a exigé peu de plomb, la quantité d'argent alliée à l'or dépasse la perte due à la pénétration de l'or dans la coupelle, il y a donc une légère *surcharge*. Au contraire, pour les alliages à bas titre, que l'on coupelle avec une grande quantité de plomb, la perte d'or l'emporte sur le gain dû à l'argent. Dans

les cas les plus défavorables, cette différence en plus ou en moins ne dépasse jamais 1 demi-millième.

Les essais d'or fin donnent un bouton de retour aigre et qui se brise souvent sous le marteau et le laminoir; on évite cet inconvénient en ajoutant à la prise d'essai 25 millièmes de cuivre et en coupellant avec 1 gramme de plomb. On doit recuire avec le plus grand soin le bouton, après l'avoir applati sur le tas d'acier, et après chaque passe du laminoir; on l'enroule alors en cornet, que l'on recuit de nouveau. Si l'on ne prend pas ces précautions, l'essai de l'or *absolument pur* donne un cornet d'essai qui pèse 1001 et même 1002, au lieu de peser exactement 1000.

1662. **Essais d'or tenant argent.** — Les lingots d'or[1] contiennent souvent de l'argent. L'essayeur a alors à déterminer le titre du lingot en or et en argent. On y arrive en faisant deux essais simultanés ; dans l'un, on coupelle l'alliage avec une quantité convenable de plomb pauvre ; le poids du bouton donne la *quantité de fin*, c'est-à-dire la teneur du lingot en or et en argent; dans un second essai, on coupelle l'alliage (0,500) avec un poids d'argent convenable pour obtenir un bouton *inquarté* qu'on traite par l'acide azotique, comme il a été dit plus haut ; ce second essai donnant l'or, on a le titre de l'argent par différence.

1663. **Essais de doré.** — On désigne ainsi des alliages qui ne contiennent qu'une faible proportion d'or et une plus grande quantité d'argent qu'il n'est nécessaire pour l'inquartation. On en coupelle 1 gramme pour déterminer l'argent et l'or, et de 2 à 5 grammes pour obtenir un bouton qu'on lamine et que l'on traite par l'acide azotique, en prenant les précautions indiquées plus haut. On obtient l'or sous forme de poussière dense, facile à laver par décantation ; on la fait tomber dans les petits creusets servant à chauffer les cornets d'or, en y renversant le matras rempli d'eau. Cet or, séché et porté au rouge, s'agglomère en une masse unique qui peut être facilement pesée.

1664. **Remarques.** — L'ébullition de l'acide azotique, dans le cas des dorés, est accompagnée de soubresauts parfois très-violents dans les-

[1] La difficulté de détermination du titre des lingots d'or, d'argent ou des deux métaux, consiste surtout dans leur manque d'homogénéité. Par suite de phénomènes de liquation, il arrive parfois que le titre d'un essai, prélevé à la partie supérieure d'un lingot, diffère de l'essai prélevé à la partie inférieure de 50 millièmes, or et argent. Dans les lingots les mieux fondus, on constate souvent des différences de plusieur millièmes, on prend alors des moyennes toujours un peu incertaines. Dans ces conditions, la détermination *absolue* du titre n'a pas d'intérêt pratique.

quels le matras ou la matière qui est contenue est projetée à distance. On diminue la violence de ces soubresauts en mettant peu d'acide dans les matras, et en le chauffant sur le côté avec un bec de gaz annulaire.

La coupellation des dorés donne un bouton d'argent qui peut éprouver le phénomène du rochage, s'il n'est pas refroidi avec soin.

Ordinairement, on détermine le titre en argent des dorés par la voie humide ; cette opération ne devient impossible que si le titre de l'or atteint ou dépasse 250 millièmes. Enfin comme on connaît rarement le titre des lingots à essayer, on fait un essai préliminaire sur 100 milligrammes de matière avec 1 gramme de plomb, en ajoutant au besoin 2 à 3 décigrammes d'argent.

1665. **Essai à la pierre de touche.** — L'essai des bijoux et des objets qu'on ne veut pas détériorer se fait à la pierre de touche, avec une approximation de 8 à 9 millièmes environ, quand on a une grande habitude de ce genre d'essai.

La pierre de touche est une pierre siliceuse, noire, très-dure, inattaquable par les acides, qui doit être assez rugueuse pour qu'en y frottant un alliage d'or à sa surface, celle-ci y laisse une trace ; mais il faut encore que cette trace soit bien fournie, et qu'après le passage des acides le frottement d'un linge ne l'enlève pas.

Pour essayer un bijou à la pierre de touche, on le frotte sur la pierre en un de ses points, de manière à y laisser une trace de 1 centimètre de longueur et de 2 à 3 millimètres de largeur. A côté de celle-ci, on en fait une semblable avec un touchau *de même couleur*, et l'on mouille les deux traces avec une baguette trempée dans une eau régale faible. Si le bijou est sensiblement inférieur à 750 millièmes, l'éclat de sa trace s'affaiblit plus rapidement que celui du touchau. En essuyant ensuite les deux traces, on constate encore mieux leur différence d'éclat. L'eau du touchau est formée de 98 parties d'acide azotique à 37° de Beaumé et 2 parties d'acide chlorhydrique du commerce ; on ajoute d'ailleurs chaque fois une goutte ou deux d'acide chlorhydrique, pour donner à l'acide une force suffisante, que l'on apprécie en l'essayant sur deux traces d'alliages de même couleur, l'un à 730, et l'autre à 750 millièmes.

Le touchau est une lame de 2 millimètres d'épaisseur sur 4 à 5 de largeur, qui est soudée à l'extrémité d'une lame de laiton. Le toucheur doit avoir une gamme de touchaux allant par gradations peu sensibles de l'or vert (750 d'or et 250 d'argent) à l'or rouge, qui ne

contient que fort peu d'argent. Avec des alliages variant de 15 millièmes en 15 millièmes pour l'argent et le cuivre, on satisfait à tous les besoins des essais au touchau.

DORURE.

1666. La couleur de l'or et son inaltérabilité le font souvent employer pour recouvrir d'autres métaux, et notamment le cuivre, le bronze, le laiton et même l'argent; on se sert aujourd'hui de deux procédés bien distincts pour arriver à ce résultat.

1° *Dorure au mercure.* — On recouvre la surface bien décapée du métal que l'on veut dorer d'un amalgame d'or[1], et l'on chauffe ensuite vers le rouge, de manière à volatiliser le mercure; l'or reste, s'allie superficiellement au métal, et forme une couche extrêmement solide d'or mat, que l'on polit ensuite, s'il est nécessaire. La volatilisation doit s'effectuer sous des cheminées douées d'un fort tirage, afin de préserver les ouvriers de l'action si dangereuse des vapeurs mercurielles. Ce procédé ne peut s'appliquer qu'aux métaux peu fusibles, et capables de s'amalgamer, l'argent, le cuivre, le laiton, le bronze; on peut même dorer le fer, mais à la condition de le recouvrir préalablement d'une couche de cuivre.

2° *Dorure galvanique.* — Cette dorure s'applique à beaucoup de métaux, et elle permet de recouvrir les objets d'une couche d'or aussi épaisse qu'on le veut. C'est là son principal avantage. On introduit les objets que l'on veut dorer dans une dissolution alcaline et chaude, obtenue en dissolvant du cyanure d'or dans du cyanure de potassium (ou dans du cyanure jaune [1112], et on les met en communication avec le pôle négatif d'une pile; on termine l'électrode positive par une lame d'or, qui se dissout dans le bain à mesure que le métal se dépose sur les objets; on peut donc avoir, à un moment donné, la quantité d'or déposée par la perte de poids éprouvée par l'électrode positive (électrode soluble). Nous nous bornons à ces indications, renvoyant le lecteur aux ouvrages de physique, où la question du dépôt des métaux par la pile est traitée dans tous ses détails.

3° *Dorure au trempé.* — Pour les objets de peu de valeur et qui ne

[1] L'amalgame d'or se prépare en chauffant de l'or en lames minces dans un creuset jusqu'au rouge sombre; on projette alors 8 parties de mercure pour 1 partie d'or en brassant avec une tige de fer jusqu'à dissolution complète de l'or. On passe ensuite le mercure à travers une peau de chamois, il reste alors un amalgame blanc, mais qui contient 2 parties d'or, pour une de mercure.

supportent pas de frottements (bijoux faux), on se contente de les immerger après les avoir bien décapés, d'abord dans une dissolution d'azotate de mercure, où ils se blanchissent, puis dans un bain d'or contenant 100 grammes d'or dissous dans l'eau régale pour $7^k,500$ grammes de bicarbonate de potasse et 20 litres d'eau. Après une immersion d'une demi-minute, les objets ont pris tout l'or qu'ils peuvent prendre. Leur surface s'est recouverte d'une mince couche d'or qui les protége contre toute action ultérieure. On les lave à grande eau et on les sèche avec de la sciure de bois chaude.

L'opération se fait dans une grande marmite de fonte préalablement dorée. On remplace avantageusement le bicarbonate de potasse par le pyrophosphate de soude (Roseleur et Lanaux). On peut également employer d'autres corps doués d'une réaction alcaline, comme les cyanures borates ou phosphates alcalins. C'est en 1836 qu'Elkington substitua avec succès les dissolutions alcalines aux dissolutions acides d'or employées jusqu'alors, pour obtenir une dorure souvent imparfaite.

AFFINAGE DES MÉTAUX PRÉCIEUX.

1667. **Affinage des métaux précieux.** — L'affinage a pour but de séparer économiquement l'or et l'argent de leurs alliages; dans le procédé actuellement suivi, il suffit qu'un alliage d'argent renferme 0,0004 d'or, pour être affiné avec bénéfice. Depuis 1825, on a affiné presque toutes les anciennes monnaies qui contenaient de 1 à 3 millièmes d'or, aujourd'hui on affine encore les piastres du Mexique et du Pérou. Mais cette opération porte surtout à Paris sur les lingots venant d'Amérique ou de Chine, et sur tous les déchets de la bijouterie et de l'orfévrerie parisienne.

Les phénomènes sur lesquels repose l'affinage sont très-simples : 1° L'acide sulfurique concentré transforme à chaud l'argent et le cuivre en sulfates sans attaquer l'or; 2° des lames de cuivre plongées dans le sulfate d'argent, déplacent ce métal et donnent une dissolution de sulfate de cuivre. Mais la première réaction exige que l'alliage ne contienne pas trop de cuivre, parce que le sulfate de ce métal est peu soluble dans l'acide sulfurique concentré. La proportion de cuivre dans l'alliage ne doit pas dépasser 200 millièmes, il en est de même de la proportion d'or. On donne à l'alliage une composition convenable, en fondant ensemble des lingots convenablement choisis, ou, s'il renferme trop de cuivre, en

le grillant pour oxyder le cuivre, et le traitant par l'acide sulfurique étendu qui ne dissout que de l'oxyde de cuivre.

On attaque l'alliage grenaillé (ou même en lingots de 30 à 35 kilogrammes) par 2 parties 1/2 d'acide sulfurique à 66° dans des vases de fonte; il se dégage de l'acide sulfureux. On fait bouillir jusqu'à dissolution complète de l'argent et du cuivre. On décante dans des chaudrons de plomb et, par l'addition d'eau, on amène la dissolution à 20° Beaumé.

Cette dissolution, maintenue à 100° au moyen d'un jet de vapeur d'eau que l'on amène par un tube de plomb dans la chaudière est mise en contact avec des lames de cuivre, jusqu'au moment où la liqueur ne précipite plus le sel marin. On détache l'argent des lames de cuivre, on le lave et on le comprime avec une presse hydraulique. On peut alors fondre le métal après l'avoir bien séché et le couler en lingots.

L'or déposé est bouilli à deux reprises avec de l'acide sulfurique concentré pour lui enlever les dernières traces de métaux étrangers, on le fond ensuite avec un peu de salpêtre.

Quant à la dissolution acide de sulfate de cuivre, elle est évaporée dans des chaudières de plomb jusqu'à ce qu'elle marque 40° B; par refroidissement, elle laisse alors déposer des cristaux confus de sulfate de cuivre en partie anhydre qu'on redissout dans l'eau et qu'on fait cristalliser de nouveau pour obtenir le sel du commerce. Les eaux mères subissent une nouvelle concentration.

L'argent d'affinage ne contient pas plus de 3 à 4 millièmes de cuivre, il ne renferme pas de platine, ce métal étant aussi insoluble que l'or dans l'acide sulfurique. L'or d'affinage est souvent à 998 ou 999 millièmes; mais si l'on affine des alliages contenant du platine, comme il arrive actuellement pour les déchets de la bijouterie qui emploie d'assez grandes quantités de ce métal, le platine se trouve nécessairement dans l'or. Depuis quelques années, les lingots d'or du commerce parisien contiennent pour cette raison au moins 4 à 5 millièmes de platine.

Si l'on voulait de l'or, bien exempt de ce métal, il faudrait revenir à l'ancien procédé, beaucoup plus coûteux, d'affinage des métaux précieux, qui consistait à traiter les alliages suffisamment riches en argent par de l'acide azotique qui dissolvait le platine et laissait l'or métallique.

L'affinage de 1 kilogramme d'argent par l'acide sulfurique coûte au plus 1 franc.

1668. **Affinage par le chlore.** — Des lingots d'or fin d'Australie, contenant des traces de plomb et d'arsenic, ayant été employés, il y a quelques années, à la fabrication des monnaies, à Londres et à Paris,

ont présenté une particularité remarquable. Leur alliage se travaillait sans difficulté, mais devenait extrêmement cassant quand il avait subi l'énorme compression du balancier qui donne, à la pièce de monnaie, son empreinte ; il était donc absolument impropre à la fabrication des monnaies, sans que rien dans les opérations préliminaires eut pu faire prévoir cette fâcheuse propriété. On aurait bien pu, par un nouvel affinage, éliminer les matières nuisibles, mais il est beaucoup plus économique de faire passer un courant de chlore dans le métal fondu, au moyen d'un tube de porcelaine qui plonge de 1 à 2 cent. dans le liquide. L'argent, le plomb, donnent des chlorures peu volatils, qui viennent à la surface du bain d'or, recouvert préalablement d'une couche de borax ; l'arsenic, l'étain, l'antimoine (s'il y en a) se transforment en chlorures volatils. On affine ainsi en quelques minutes 100 ou 200 kilog. d'or à haut titre, avec une très-petite quantité de chlore.

CHAPITRE XXVII

PLATINE

Pt = 99,50.

1669. **État naturel.** — On le trouve en grains ou en pépites disséminées dans les terrains de transport anciens qui contiennent l'or et le diamant (Serpentines et Diorites). Il fut découvert en 1735 dans les sables aurifères de la Colombie, on le rencontra ensuite au Brésil avec l'or et le diamant, à Saint-Domingue, à Bornéo, dans la Birmanie, toujours associé à l'or. En 1825, on en découvrit sur les pentes orientales des monts Ourals, puis sur le versant occidental, à Nischné-Tagilsk. Ce gisement a donné les plus grosses pépites de platine connues; l'une d'elles, trouvée en 1831, pèse plus de neuf kilog. et demi. L'Australie, la Californie et tous les gisements aurifères récemment découverts en fournissent de petites quantités.

Le platine natif n'est généralement pas pur [1]; il est associé à diverses substances isomorphes, et forme plusieurs variétés, dont les principales sont :

1° Le platine ferrifère des monts Ourals, dont la densité est 17, et qui contient parfois de 12 à 13 0/0 de fer. Il devient alors fortement magnétique ;

2° Le platine polyxène, véritable alliage contenant du palladium, de l'iridium, du rhodium, du ruthénium et même de l'osmium avec du fer et du cuivre. (Oural et Colombie).

Ces minerais de platine contiennent en outre diverses variétés d'osmiure d'iridium en petites tables hexagonales ou en grains arrondis d'une grande dureté. Ces diverses matières étant très pesantes, on les sépare assez facilement des sables qu'elles contiennent; néanmoins

[1] Wollaston a découvert dans le minérai du Brésil du platine allié seulement à une trace d'or.

elles restent toujours mélangées avec une certaine quantité de quartz, de zircon, de fer chromé, et même de fer titané dans les minerais russes.

1670. **Extraction du platine.** — On a commencé à le travailler seulement à la fin du siècle dernier. L'un des premiers procédés employés pour traiter le platine, est dû à l'orfévre Jannetty.

1° *Procédé de Jannetty.* — Il chauffait trois parties de minerai de platine du Brésil, bien trié, avec six parties d'acide arsénieux et deux parties de potasse raffinée (carbonate de potasse). Le fer et le cuivre s'oxydaient aux dépens de l'acide arsénieux et passaient dans la scorie, l'arsenic provenant de cette réduction et de la réaction de la potasse sur l'acide arsénieux (qui fournit de l'acide arsenique et de l'arsenic) se combinait au platine et donnait un arséniure fusible, contenant tous les autres métaux précieux, qui se réunissait en un culot au fond du creuset. On refondait une seconde fois ce culot avec de l'acide arsénieux et de la potasse pour le dépouiller complétement du fer (ce dont on s'assurait avec un barreau aimanté) ; on le moulait alors en un gâteau mince, et par un grillage bien conduit on éliminait l'arsenic et l'osmium ; le platine pouvait alors se forger et être amené à l'état compacte.

2° *Procédé de Wollaston.* — On attaque le minerai de platine par l'eau régale qui le dissout; l'osmiure d'iridium et les matières minérales mélangées, quartz, zircon, etc., restent comme résidu. On fait digérer à chaud la mine de platine avec un mélange d'acide chlorhydrique en excès et d'acide azotique (six parties d'acide chlorhydrique pour une d'acide azotique) ; on ajoute même un peu d'eau à cette eau régale. Quand elle est saturée de platine, on la remplace par une nouvelle, jusqu'au moment où elle cesse de se colorer en jaune.

La dissolution de platine est ordinairement d'un rouge foncé; on la décante et on l'évapore presque jusqu'à siccité pour chasser l'excès d'acide, et les vapeurs d'acide osmique. Si le chlorure repris par l'eau exhale une odeur de chlore, c'est que la liqueur contient du chlorure palladique ($PdCl^2$) qu'il faut décomposer en faisant bouillir la liqueur. Il se dégage alors du chlore et le chlorure palladeux reste avec les autres chlorures. On précipite alors par le chlorhydrate d'ammoniaque qui donne un précipité plus ou moins rougeâtre, suivant que la liqueur renferme plus ou moins d'iridium. Le chlorure palladeux et le chlorure de rhodium restent en dissolution avec une notable proportion de fer et un peu de cuivre.

La précipitation du platine et de l'iridium n'est complète qu'à

la condition de s'effectuer avec une solution concentrée de sel ammoniac; dans la pratique il reste toujours une certaine quantité de ces métaux dans l'eau mère où s'est précipité le chloroplatinate plus ou moins mélangé d'iridium. Nous verrons plus tard le traitement que l'on fait subir à cette eau mère (1716).

La présence de l'iridium dans le platine n'est pas nuisible, l'alliage a plus d'élasticité et de dureté que le métal pur; il n'est donc pas nécessaire de séparer les deux métaux dans une opération industrielle. On recueille le chloroplatinate d'ammonium, on le dessèche et on le chauffe doucement jusqu'au rouge naissant; il se dégage du sel ammoniac, de l'acide chlorhydrique et de l'azote, et il reste du platine iridié sous forme de masse spongieuse et peu cohérente de couleur grise. C'est la mousse ou éponge de platine. Pour la transformer en métal, on la comprime à froid, au moyen d'une presse à vis, dans un anneau de fer et l'on martèle à chaud le disque ainsi obtenu; le platine possède en effet, comme le fer, la propriété de se ramollir avant de fondre et de se souder alors à lui-même lorsqu'on le comprime.

Pour éviter les soufflures ou bulles qui se produisent quand le métal n'est pas bien soudé dans toutes ses parties et qu'on le chauffe dans une flamme riche en hydrogène, Wollaston réduisait le chloroplatinate d'ammonium à la plus basse température possible et divisait la mousse de platine en poussière avec les mains, la délayait dans l'eau, et après l'avoir fait bouillir dans l'acide chlorhydrique, il la tamisait à travers un tamis très-fin. Les parties les plus grossières étaient broyées et divisées dans un mortier de bois, afin de ne pas brunir le métal. Toutes les parties qui avaient l'aspect métallique étaient soigneusement rejetées, les autres formaient avec l'eau une boue que l'on comprimait dans un cylindre de laiton, de forme légèrement conique, qui s'emboîtait à sa partie inférieure dans un bouchon d'acier. On obtenait ainsi une masse cohérente que l'on soumettait ensuite à l'action d'une presse. Le platine ainsi comprimé, déjà très-dense, était chauffé au rouge blanc dans un creuset de terre pour en souder les diverses parties; on le forgeait ensuite en le réchauffant à diverses reprises comme on le ferait pour un morceau de fer.

Ce procédé, qui donne à coup sûr un métal irréprochable, a été longtemps tenu secret par son auteur qui fabriquait la majeure partie du platine employé par les chimistes. Wollaston ne l'a publié que quelques années avant sa mort.

Bréant a étendu ce procédé à la limaille de platine, c'est-à-dire qu'il

est parvenu à la souder, en la mélangeant toutefois à une petite quantité de mousse de platine et en comprimant fortement le mélange; il faut seulement que cette limaille soit très-propre; on la nettoie d'ordinaire en la faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique.

C'est encore par l'agglomération de la mousse et du métal bien décapé que les fabricants préparent une grande partie de leur platine. Les moyens de compression très-puissants dont on dispose rendent moins utiles les précautions minutieuses de Wollaston. Dans beaucoup de cas, on emploie aussi la fusion directe du platine.

1671. **Préparation du platine pur.** — 1° *Procédé de Berzélius*, — Le platine du commerce, préparé comme il vient d'être dit, contient toujours de l'iridium, avec des traces de ruthénium, de rhodium et de palladium, parce que les chlorures doubles de platine et d'iridium précipités dans une liqueur contenant ces métaux, en ont entraîné avec eux. Pour obtenir du platine chimiquement pur, on peut employer divers procédés.

Berzélius séparait le platine de l'iridium en chauffant lentement jusqu'à fusion, dans un creuset de platine, le chloroplatinate d'ammoniaque avec le double de son poids de carbonate de potasse. Il se forme du platine métallique, de l'oxyde d'iridium et du chlorure de potassium; on traite d'abord le mélange par l'eau et l'acide chlorhydrique qui enlèvent tout le chlorure de potassium et ensuite par l'eau régale étendue qui ne dissout que le platine avec des traces d'iridium. Il reste de l'oxyde d'iridium noir retenant un peu de platine.

La dissolution de platine, précipitée de nouveau par le chlorhydrate d'ammoniaque, donne un précipité jaune, qu'on devra traiter de nouveau par le carbonate de potasse, jusqu'au moment où le produit de la calcination sera entièrement soluble dans l'eau régale étendue. Dans ces traitements successifs les traces de palladium et de rhodium restent dans les eaux mères, ou se retrouvent avec l'iridium.

M. Bunsen qui a appliqué ce procédé n'est arrivé à obtenir du platine pur qu'après six traitements successifs du chlorure double par le carbonate de potasse et l'eau régale faible.

1672. 2° *Procédé de Döbereiner.* — Ce procédé repose sur une curieuse propriété du platine, découverte par John Herschel. L'hydrate de chaux ne précipite pas l'oxyde de platine dans l'obscurité ni à la lumière artificielle, tandis qu'il précipite les oxydes des autres métaux du platine. On ajoute donc de l'hydrate de chaux pure à la solution de platine du commerce, jusqu'à ce que la liqueur prenne une réaction faiblement

alcaline, on filtre la liqueur dans l'obscurité, et si on l'expose ensuite aux rayons du soleil, il se précipite peu à peu de l'oxyde de platine. Mais il est plus simple de saturer la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique et de précipiter par le chlorhydrate d'ammoniaque. M. Stas qui s'est servi de cette méthode pour purifier le platine a constaté que le chlorure double de platine et d'ammoniaque obtenu comme il vient d'être dit, fondu avec du carbonate de potasse et repris ensuite par l'eau, l'acide chlorhydrique et l'eau régale étendus, laissait seulement un résidu extrêmement faible de platine iridié. Le platine dissous, précipité une seconde fois et soumis au même traitement, ne contenait plus d'iridium.

1673. 3° *Méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.* — On fond au rouge le platine du commerce en lames minces, avec six à dix fois son poids de plomb pur dans un creuset de charbon de cornue; et l'on attaque le culot par l'acide azotique pur et étendu. La majeure partie du plomb se dissout, avec le cuivre et le palladium de l'alliage ainsi qu'une très-petite quantité de rhodium, de platine et de fer; il reste comme résidu un alliage cristallisé de plomb, de platine et de rhodium, soluble dans l'eau régale faible, et de l'iridium en poudre cristalline. absolument inattaquable par l'eau régale, même concentrée. Cet iridium retient tout le ruthénium et la majeure partie du fer de l'alliage.

La dissolution de platine est absolument exempte d'iridium, mais elle contient un peu de rhodium et du plomb ; on en précipite celui-ci par une quantité convenable d'acide sulfurique; et l'on traite ensuite par le chlorhydrate d'ammoniaque qui précipite le platine. L'eau mère retient le rhodium, mais cependant, si elle était fortement colorée en rouge, le précipité jaune entraînerait un peu de rhodium, difficile à enlever complétement par des lavages au chlorhydrate d'ammoniaque. Il faut alors calciner le sel jaune et reprendre le métal par l'eau régale étendue qui laisserait un petit dépôt contenant tout le rhodium ; la dissolution précipitée par le chlorhydrate concentré donne alors un liquide parfaitement incolore.

1674. **Propriétés physiques.** — Le platine du commerce est un métal ductile et malléable d'un gris blanc intermédiaire entre la couleur de l'argent et celle de l'étain ; le métal qui se rapproche beaucoup plus de l'argent par sa couleur et est presque aussi mou que lui. Il est très-tenace et peut être étiré en fils très-fins. Wollaston, en étirant des fils de platine placés dans l'axe d'un gros cylindre d'argent, obtint, en dissolvant l'argent dans l'acide azotique, des fils de platine de moins

de 1/1200 de millimètre de diamètre, invisibles à l'œil nu et capables cependant de supporter un poids de plusieurs centigrammes.

La ténacité du platine est la même que celle du fer, elle lui est supérieure quand il contient une proportion notable d'iridium.

Le platine est, après l'iridium, le plus lourd des métaux connus. La densité du métal fondu varie entre 21.48 et 21.50. Il peut être considéré comme infusible dans les fourneaux ordinaires; mais on le fond facilement à l'aide du chalumeau à oxygène dans des creusets de chaux; il est même sensiblement volatil à cette haute température.

1675. **Fusion du platine.** Cette opération peut s'effectuer facilement aujourd'hui, même sur de grandes quantités, dans l'appareil suivant, imaginé par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.

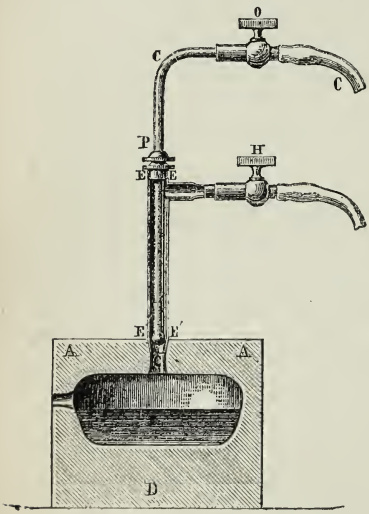


Fig. 167.

Il se compose d'un chalumeau à gaz, destiné à produire la chaleur, et du creuset où le métal à fondre est contenu.

Le chalumeau est composé d'un cylindre EEE'E' (*fig.* 155), de 12 millimètres de diamètre, en cuivre, terminé à sa partie inférieure par un ajutage en platine légèrement conique. Un tube de cuivre CC, de 3 à 4 millimètres de diamètre intérieur et terminé par un bout de platine qui s'y ajuste à vis, pénètre dans le premier cylindre par sa partie supérieure et y est maintenu par une vis de pression P, qui permet, lorsqu'elle est desserrée, de donner au bout de platine la hauteur que l'on veut, par rapport à l'extrémité inférieure du cylindre EEE'E'.

Ce cylindre porte latéralement une tubulure assez large, à laquelle est adapté un robinet H *de grande section*. Un robinet O termine également l'extrémité coudée du tube C. C'est par le robinet H que l'on fait arriver, au moyen d'un tube de caoutchouc, le gaz de l'éclairage servant de combustible ; c'est par le robinet O qu'est introduit l'oxygène destiné à le brûler. L'extrémité inférieure du tube qui amène l'oxygène est percée d'un trou dont le diamètre varie de 2 à 3 millimètres, suivant les dimensions du four que l'on veut employer.

Le four où se fait la combustion se compose de deux parties :

1° La voûte AA, formée d'un morceau de chaux rendue cylindrique au tour, et que l'on a légèrement cintrée à sa partie inférieure. Elle est, en outre, percée en son axe d'un trou légèrement conique, par où pénètre le chalumeau, et porte latéralement une rainure peu profonde.

2° D'une sole creusée dans un autre morceau de chaux également cylindrique; la cavité est une calotte sphérique, dont la hauteur est à peu près les deux tiers du rayon du cercle de base. Sur le bord de cette calotte, on pratique avec une râpe une rainure inclinée en dedans, qui correspondra à celle de la voûte. C'est par l'ouverture qu'elles forment par leur réunion que les produits de la combustion s'échapperont; c'est également par là que le métal sera introduit pour être fondu et qu'il sera coulé. Enfin, et pour empêcher l'appareil de se briser pendant l'opération, la voûte et le four sont entourés de fils de fer fortement serrés, qui maintiendront les diverses parties de l'appareil, si le four vient à se fissurer.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

Pour faire une fusion, on commence par ajuster la voûte sur le four, de manière à faire correspondre les rainures; puis, tenant le chalumeau à la main, on ouvre le robinet H pour faire arriver un assez faible courant de gaz combustible, que l'on enflamme; on ouvre le robinet O de manière à donner la quantité d'oxygène nécessaire pour le brûler. On fait alors plonger la flamme dans le trou de la voûte et l'on y fixe le bout du chalumeau. On chauffe lentement les parois du four, en augmentant peu à peu la vitesse du gaz, jusqu'à ce que l'on ait atteint le maximum de température; avec une lame de platine que l'on introduit par l'ouverture latérale et que l'on met dans le jet de gaz, on juge bientôt du point où la chaleur est la plus vive, c'est-à-dire du point où la fusion se fait le mieux. En abaissant ou élevant au besoin l'orifice du tube qui amène l'oxygène, on arrive à chauffer assez fortement le fond du four pour que le platine y reste fondu, tout en laissant le maximum de chaleur un peu au-dessus. On assujettit alors la vis et l'on introduit peu à peu le platine par l'ouverture latérale. Si le platine est en lames minces, on a à peine le temps de les introduire, elles disparaissent en entrant dans le four. Il est bon que l'oxygène arrive sous une certaine pression, de 4 à 5 centimètres de mercure environ, de manière à imprimer au platine liquide un mouvement giratoire qui régularise la température dans toute sa masse.

On peut alors couler le platine dans une lingotière en fer recouvert de plombagine ou dans un moule en chaux. Ce procédé est susceptible

d'applications en grand ; on a pu ainsi, dans des fours façonnés avec des morceaux de chaux (ou de carbonate de chaux), assujettis par une ceinture en tôle, fondre et couler 300 kilogrammes de platine.

Ce même appareil sert à la fusion des autres métaux du platine; seulement, pour l'iridium ou pour le ruthénium, il faut substituer au gaz de l'éclairage le gaz hydrogène pur.

La chaux joue un rôle chimique important dans l'opération; elle agit sur toutes les impuretés dont on a intérêt à débarrasser le platine ou les autres métaux analogues. Le fer, le cuivre, le silicium, etc., oxydés par l'oxygène de la flamme, forment avec la chaux des combinaisons fusibles qui pénètrent dans les pores du creuset. Ce n'est pas une simple fusion que l'on fait éprouver au platine dans ces appareils, c'est un affinage, et le plus complet de tous ceux qu'on peut lui faire éprouver. Aussi le platine qui en sort est-il d'une ductilité remarquable.

La fusion de 1 kilogramme de platine et son affinage nécessitent la dépense de 50 à 60 litres d'oxygène et d'une quantité à peu près double de gaz d'éclairage.

1676. **Propriétés chimiques.** — Le platine ne s'oxyde ni dans l'air, ni dans l'oxygène, à aucune température. Il est facilement attaqué par le phosphore, l'arsenic et le silicium ; le soufre, le chlore et le charbon n'agissent sur lui que dans des circonstances particulières ; les autres métalloïdes n'ont pas d'action sur le platine.

Le phosphore chauffé légèrement dans un vase de platine le perce instantanément, parce qu'il donne un phosphure très-fusible. Une petite quantité de phosphore le rend aigre et cassant ; c'est pour cela qu'on détériore très-souvent les creusets de platine en y chauffant des phosphates en présence du charbon ; quand on calcine, par exemple, des filtres contenant un peu de ces sels.

Il n'est pas nécessaire de chauffer le platine au contact du silicium pour obtenir du siliciure de platine ; ce métal, chauffé au contact d'un silicate et d'un réducteur tel que le charbon et l'hydrogène, donne un siliciure cassant et plus fusible que le métal. C'est pour cela que le platine mélangé de charbon fond dans un creuset de terre, lorsqu'on le chauffe pendant une heure à un bon feu de forge (Boussingault).

Le bore attaque aussi le platine avec une grande facilité et donne un alliage fusible, qui par refroidissement donne des cavités remplies de cristaux cubiques.

Le platine en morceaux n'est pas attaqué par le soufre, mais lors-

qu'on chauffe du platine divisé dans de la vapeur de soufre, la combinaison a lieu avec dégagement de chaleur.

Quoique le platine ne se combine pas directement au carbone, cependant les creusets de ce métal qui sont chauffés dans la partie réductrice des flammes se tapissent d'une suie qui contient un peu de platine. En faisant brûler cette suie sur le métal, il se recouvre d'une pellicule grise dans toute l'étendue recouverte par le charbon ; cette pellicule est du platine divisé qu'on peut enlever facilement en frottant le creuset.

L'eau et les acides sont sans action sur le platine ; cependant les vases distillatoires dans lesquels on concentre l'acide sulfurique perdent à la longue une partie notable de leur poids ; il résulte des expériences de M. Scheurer Kestner, 1° que l'acide sulfurique exempt d'acide nitreux, concentré dans le platine, dissout environ 1 gramme de platine par 1,000 kilog. d'acide concentré à 9 4/100 d'acide monohydraté; 2° qu'il en dissout 6 à 7 grammes quand la concentration est poussée jusqu'à 98 0/0 et 9 grammes si la concentration est amenée à 99 1/2 0/0 ; 3° que la présence des composés nitreux dans l'acide amène une dissolution bien plus considérable du platine.

Le platine même en lames se dissout facilement dans une dissolution concentrée de cyanure de potassium, avec dégagement d'hydrogène, en donnant naissance au cyanure de platine et de potassium (H. Sainte-Claire Deville.

Le platine est attaqué fortement à chaud par la lithine, moins fortement par la potasse et pas du tout par la soude. Un mélange d'azotate de potasse et de potasse le corrode facilement ; le bisulfate de potasse fondu le ternit superficiellement.

Il faut éviter de chauffer le platine au contact des métaux communs et en particulier du zinc, du plomb, de l'étain et de l'argent, qui l'attaquent avec violence. On ne devra donc pas calciner dans ce métal des filtres contenant des oxydes de ces métaux.

1677. **Divers états du platine.** — Le platine produit un certain nombre d'effets curieux qui sont dus à la propriété qu'il a de condenser dans ses pores les gaz et les vapeurs, et en particulier l'hydrogène avec un grand dégagement de chaleur. Cette condensation varie d'intensité avec l'état du platine ; elle est d'autant plus intense que le platine est plus divisé ; elle est donc plus considérable pour la mousse de platine que pour le platine en lames ; mais c'est surtout le noir de platine qui possède le pouvoir condensant le plus considérable.

Liebig obtient ce noir en dissolvant à chaud du chlorure de platine dans une lessive concentrée de potasse et en versant peu à peu de l'alcool dans la liqueur chaude maintenue dans un grand vase. Lorsqu'on remue le mélange, il se produit une vive effervescence due à un dégagement très-abondant d'acide carbonique. Le platine se dépose sous forme d'une poudre noire très-ténue, que l'on décante et que l'on fait bouillir successivement avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de la potasse et finalement avec beaucoup d'eau pour le débarrasser de tout corps étranger. Le noir de platine sec ressemble au noir de fumée et tache les doigts ; comme cette substance, on peut le chauffer presque au rouge sombre sans lui faire perdre sa propriété absorbante ; il ne la perd qu'au rouge vif en prenant l'aspect métallique.

Le noir de platine peut absorber 250 fois son volume d'oxygène, d'après Dobereiner. Si on admet avec ce chimiste que le volume des pores représente le quart du volume total, l'oxygène se trouverait comprimé dans cette substance à plus de 1,000 atmosphères. Quoi qu'il en soit de ce chiffre, il est bien établi que le platine peut, à certains états, condenser les gaz avec une puissance extraordinaire. Comme nous l'avons dit (23), lorsque cette condensation a lieu simultanément pour deux gaz susceptibles de se combiner par une élévation de température, la chaleur dégagée par la compression peut bien évidemment en déterminer la combustion dans les pores, en échauffant assez fortement le platine pour qu'il puisse déterminer la combustion du mélange extérieur.

L'expérience de Dobereiner (23), celle de la lampe sans flamme de Davy (478), s'expliquent tout naturellement de cette manière.

Le platine même fondu condense aussi les gaz au même degré que celui qui résulte du martelage de la mousse. MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont réalisé l'expérience de la lampe sans flamme de Davy en plaçant un creuset de platine fondu au-dessus d'un brûleur de Bunsen que l'on éteint quand le creuset est bien chaud ; si on rend le mélange d'air et de gaz lorsque le creuset cesse d'être rouge, on le voit bientôt s'échauffer et devenir incandescent. Il arrive parfois que le mélange gazeux se rallume.

La décomposition de l'eau oxygénée par la mousse de platine est également due à la condensation des gaz dans les pores du platine, et cette même cause intervient également dans les phénomènes de combinaison qui ont lieu sous l'influence de la mousse de platine.

OXYDES DE PLATINE.

On connaît deux oxydes de platine, le protoxyde PtO et le bioxyde PtO^2.

1678. **Protoxyde** PtO,HO. — On obtient le protoxyde hydraté sous forme de poudre noire en faisant digérer le chlorure platineux avec de la potasse. L'excès d'alcali dissout une portion d'oxyde et prend une teinte verte, qui peut devenir assez foncée puisque la liqueur ressemble à de l'encre. L'acide sulfurique précipite l'oxyde platineux de cette dissolution.

C'est une base très-faible qui se décompose facilement, sous l'influence de la chaleur, en eau, oxygène et platine.

1679. **Bioxyde** $PtO^2.2HO$.— Il est difficile à isoler, parce que si l'on précipite un sel de platine, sans employer un excès d'alcali, on n'obtient qu'un sous-sel. Si l'alcali prédomine, il se forme un platinate.

Dobereiner le préparait en évaporant à siccité un mélange de chlorure de platine avec du carbonate de soude en excès; on reprend ensuite par l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium et le carbonate en excès. Il reste un composé insoluble qui correspond à la formule $NaO,3PtO^2,3HO$: et en le traitant par l'acide azotique étendu on lui enlève sa soude sans dissoudre de platine. Il reste alors un hydrate $PtO^2.2HO$ d'un brun jaune, soluble dans les alcalis.

M. Frémy obtient ce même hydrate en faisant bouillir le chlorure de platine avec un excès de potasse, jusqu'à ce que le précipité jaune qui s'est formé d'abord (chlorure double de platine et de potassium) disparaisse complétement dans un excès d'alcali ; il décompose ensuite le platinate de potasse formé par l'acide acétique qui ne dissout pas l'hydrate platinique.

L'oxyde anhydre est noir et s'obtient par la calcination ménagée de son hydrate.

CHLORURES DE PLATINE.

Il en existe deux, le protochlorure PtCl et le bichlorure de platine $PtCl^2$.

Protochlorure PtCl.

1680. On l'obtient par l'action directe du chlore sur la mousse de platine à 250°, ou en chauffant le bichlorure vers 200° ; il reste une

poudre d'un gris verdâtre, insoluble dans l'eau. Ce protochlorure se dissout dans le bichlorure de platine en donnant une coloration brune très-foncée. Il se dissout également dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Cette dissolution a la couleur rouge particulière des chloroplatinites de potassium, d'ammonium et de barium; aussi Magnus y admettait-il l'existence d'un composé analogue $HCl + PtCl$.

1681. **Chloroplatinites** $RCl + PtCl$. — Les chloroplatinites de potassium, d'ammonium[1] et de barium sont solubles dans l'eau et cristallisables; celui de sodium est incristallisable, il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool qui ne dissout pas les autres. On les obtient en évaporant une solution chlorhydrique de protochlorure de platine avec un chlorure métallique.

1682. **Combinaisons du protochlorure de platine et de l'oxyde de carbone.** — M. Schutzenberger a fait connaître trois combinaisons du protochlorure de platine et de l'oxyde de carbone qui répondent aux formules $PtCl,2CO$, — $2PtCl,3CO$ et $PtCl.CO$. On les obtient en faisant réagir un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur de la mousse de platine, ou bien encore en faisant agir d'abord du chlore à 250° sur la mousse de platine (ce qui donne du protochlorure), et ensuite de l'oxyde de carbone. Il est facile de passer du dernier corps aux deux premiers en les chauffant à une température convenable dans l'oxyde de carbone; inversement la dissociation plus ou moins complète du premier donne les deux derniers.

1° La combinaison $PtCl,2CO$ se forme quand on chauffe à 150° dans un courant d'oxyde de carbone le produit brut de l'action du chlore et de l'oxyde de carbone sur le platine. Il se sublime à cette température en aiguilles incolores. Il fond à 142° et cristallise par refroidissement. L'eau le décompose comme le montre l'équation

$$PtCl,2CO + HO = HCl + CO^2 + CO + Pt.$$

Chauffé dans un courant de chlore, il donne de l'acide chloroxycarbonique $COCl$ et un produit probablement isomérique du composé $PtCl,CO$. Chauffé à 210°, il se décompose en $2PtCl,3CO$ et CO.

2° La combinaison $2PtCl,3CO$ est un corps solide jaune, fusible à 130°, que l'eau décompose aussi en platine, acide chlorhydrique, acide carbonique et oxyde de carbone.

$$2PtCl,3CO + 2HO = 2HCl + 2CO^2 + CO + Pt.$$

[1] Ce sel, qui est très-soluble dans l'eau, cristallise par une évaporation lente, en beaux prismes à base carrée, dont la longueur dépasse souvent un décimètre.

Il ne se décompose qu'à 250° en oxyde de carbone et PtCl,CO.

3° La combinaison PtCl,CO est un corps solide jaune d'or, fusible à 195°, sublimable à 240°, en longues aiguilles jaune d'or, sans décomposition sensible dans un courant d'acide carbonique. Entre 300° et 400°, il se décompose en platine et oxychlorure de carbone.

L'eau le décompose d'après l'équation

$$PtCl,CO + HO = HCl + CO^2 + Pt.$$

1683. **Combinaisons des protochlorures de platine et de phosphore.** — M. Baudrimont avait observé que le platine est attaqué vers 200° par le perchlorure de phosphore. M. Schutzenberger a démontré qu'il se forme dans cette circonstance une combinaison de chlorure de platine et de protochlorure de phosphore

$$2PtCl + PhCl^5.$$

Cette combinaison peut elle-même s'unir directement au protochlorure de phosphore et à l'oxyde de carbone pour donner les composés

$$PtCl,PhCl^5 \quad \text{et} \quad 2PtCl,PhCl^5,CO \quad \text{ou} \quad (PtCl,CO + PtCl,PhCl^5).$$

Pour préparer le chlorure de phosphore et de platine on chauffe vers 200° dans un ballon à long col un mélange de deux équivalents de platine et d'un équivalent de perchlorure de phosphore. Le platine disparaît en presque totalité et l'on décante la masse fondue pour en séparer le petit excès de métal. Par le refroidissement on obtient une masse brun rouge, formée d'aiguilles enchevêtrées. On peut même isoler de beaux cristaux, en décantant comme on le fait pour le soufre, avant que la solidification soit complète. On peut aussi le purifier en le dissolvant dans le chloroforme et dans la benzine.

Il cristallise en belles aiguilles de couleur marron, fusibles à 170° et peut se décomposer, quand on le chauffe doucement, en protochlorure de platine et de phosphore. L'eau le dissout en le décomposant comme l'indique la formule.

$$Pt^2Cl^2,PhCl^5 + 6HO = Pt^2Cl^2,PhO^5,3HO + 3HCl.$$

La liqueur évaporée dans le vide donne des cristaux prismatiques, jaune orangé, très-déliquescents de cette substance qui se comporte comme un acide, surtout avec les composés organiques; mais, on n'a jusqu'ici pu la saturer par les alcalis sans la décomposer.

Bichlorure de platine $PtCl^2$.

1684. **Préparation et propriétés.** — On l'obtient en dissolvant le platine dans l'eau régale et en évaporant la dissolution. Si l'eau régale contient de l'acide azotique en excès, l'évaporation donne une matière brune déliquescente que l'eau décompose en donnant un abondant dégagement de bioxyde d'azote. Il s'est formé alors une combinaison de chlorure de platine et de chlorure d'azotyle.

$$PtCl^2,AzO^2Cl + HO.$$

Quand l'acide chlorhydrique est en grand excès, on peut, en évaporant la solution dans une cloche contenant de la chaux ou de l'acide sulfurique $PtCl^2$, obtenir des cristaux prismatiques très-déliquescents d'une combinaison ayant pour formule $PtCl^2,HCl + 6HO$ (R. Weber). La chaleur la décompose assez difficilement en chlorure de platine, acide chlorhydrique et eau.

Il est donc préférable d'employer une eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique (six parties d'acide chlorhydrique pour une d'acide azotique); on évaporera à sec pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique.

1685. **Propriétés.** — On obtient ainsi une masse brune cristalline, déliquescente et très-soluble dans l'alcool, qui est du bichlorure hydraté. Sa dissolution a une couleur orange. La chaleur et les agents réducteurs, le transforment en protochlorure de platine; l'hydrogène peut, surtout à 60 ou 80°, précipiter le platine à l'état métallique de sa dissolution; c'est ce que font d'ailleurs avec facilité le mercure et surtout les métaux communs (fer, zinc, etc.)

La dissolution de chlorure de platine, dans l'alcool absolu, donne quand on l'évapore, une masse cristalline jaune déliquescente, qui se décompose à 50° et qui renferme

$$PtCl^2,C^4H^6O^2.$$

La solution alcoolique de chlorure est réduite à la longue et donne naissance à une combinaison de protochlorure de platine et de bicarbure d'hydrogène ($PtCl,C^4H^4$) que l'on peut d'ailleurs obtenir directement par l'union des deux corps.

1686. **Chloroplatinates.** — La dissolution de bichlorure de platine précipite par le chlorure de potassium, de cœsium, de rubidium et d'am-

monium. Il se produit des chlorures doubles dont les compositions sont représentées par les formules

$$MCl,PtCl^2 \quad \text{et} \quad AzH^4Cl,PtCl^2.$$

Tous cristallisent en octaèdres réguliers d'un beau jaune. Ils sont absolument insolubles dans l'alcool.

Il existe un sel correspondant de sodium, $NaCl,PtCl^2 + 6HO$, qui est très-soluble, par conséquent les sels de soude n'occasionnent aucun précipité dans les dissolutions de platine. On utilise ces propriétés pour séparer la potasse et ses congénères de la soude et doser l'ammoniaque.

Nous indiquons ici les formules des chloroplatinates alcalinoterreux et métalliques qui sont très-solubles :

$BaCl + PtCl^2 + 6HO$ chloroplatinate de barium
$SrCl + PtCl^2 + 8HO$ chloroplatinate de strontium
$CaCl + PtCl^2 + 8HO$ chloroplatinate de calcium
$MgCl + PtCl^2 + 6HO$ chloroplatinates de magnésium, de manganèse, de fer, de zinc, de nickel, de cobalt, de cuivre, qui sont tous rhomboédriques.

BROMURES ET IODURES DE PLATINE.

1687. Les bromures et iodures de platine correspondent aux chlorures; comme eux ils donnent naissance à de nombreux bromures et iodures doubles isomorphes des chlorures doubles correspondants. On prépare le bibromure de platine en dissolvant le platine dans un mélange d'acide azotique et bromhydrique ; en évaporant à une douce chaleur on obtient une masse brune et déliquescente de bibromure.

Le protobromure est une poudre d'un vert brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide bromhydrique et le bromure de potassium. On l'obtient en chauffant à 200° le bromure de platine acide.

Les iodures de platine ont peu d'intérêt.

CYANURES DE PLATINE.

On n'a pas isolé le protocyanure de platine, mais on connaît de nombreuses combinaisons de ce corps avec les cyanures alcalins et métalliques.

1688. **Cyanure de platine et de potassium.** — $KCy + PtCy + 3HO$. On l'obtient d'ordinaire en chauffant au rouge naissant un mélange à

parties égales de platine en éponge et de cyanure jaune parfaitement desséché. On reprend par l'eau la masse calcinée ; la liqueur ainsi obtenue laisse déposer des cristaux de cyanure double. Il se forme également, avec dégagement d'hydrogène, quand on chauffe du platine divisé avec une solution concentrée de cyanure de potassium (H[1] Sainte-Claire Deville et Debray).

Ce sel cristallise en longs prismes rhomboïdaux qui paraissent jaunes à la lumière transmise et bleus à la lumière réfléchie. Ils sont efflorescents ; mais on ne peut leur enlever complétement leur eau sans les décomposer. Leur solution précipite un grand nombre de dissolutions métalliques en donnant des composés qui rentrent tous dans la formule générale $MCy + PtCy$; il existe aussi des cyanures doubles de platine et de barium, de magnésium et d'yttria qui sont solubles. On donne à ces composés le nom de platinocyanures; ils sont remarquables par la beauté de leurs nuances; deux des plus intéressants sont les platinocyanures de magnésium et d'yttria qui cristallisent en beaux prismes dichroïques, rouges par transmission et d'un vert extrêmement riche par réflexion.

En traitant le sel de cuivre ou de mercure en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré, on obtient une dissolution d'acide platinocyanhydrique ($HCy + PtCy$), qu'on évapore, et l'on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther qui le laisse déposer spontanément en prismes d'une couleur bleue foncée si la cristallisation a été lente : si elle est rapide les cristaux ont tantôt des reflets cuivrés ou dorés. On peut les chauffer à 140° sans les détruire. Leur dissolution se comporte comme un acide puissant.

Les autres cyanures de platine sont moins importants.

SULFURES DE PLATINE.

1689. Il existe deux sulfures de platine, correspondant aux deux oxydes. on les obtient par voie humide en faisant agir l'acide sulfhydrique sur les deux chlorures. On peut également employer les sulfures alcalins, mais il ne faut pas les employer en excès, car les sulfures de platine sont des sulfacides, solubles par conséquent dans les sulfures alcalins.

Le bisulfure de platine ne se produit que par l'action prolongée de l'acide sulfhydrique : c'est un précipité noir, qui se décompose facilement par la chaleur et à l'abri de l'oxygène de l'air, en protosulfure et soufre.

Vauquelin a obtenu également ce protosulfure, en chauffant au rouge deux parties de soufre et une partie de platine très-divisé, ou bien encore deux parties de chloroplatinate d'ammoniaque et une de soufre. Ainsi obtenu il a une apparence métallique.

PRINCIPAUX SELS DE PLATINE.

Les seuls sels intéressants du platine sont les azotites et les sulfites de protoxyde de platine.

1690. **Azotites.** — Lorsqu'on mélange une solution de protochlorure de platine avec de l'azotite de potasse, la solution se décolore rapidement à chaud et il se dépose de fines aiguilles hexagonales incolores, peu solubles à froid, d'azotite double.

$$KO,AzO^5 + PtO,AzO^5 + 2HO$$

L'azotite de soude donne un sel correspondant très-soluble.

La dissolution saturée à chaud du sel double de potasse mélangé aux dissolutions d'argent ou de baryte, donne par refroidissement des sels doubles peu solubles à froid d'argent ou de baryte.

$$AgO,AzO^5 + PtO,AzO^5 \quad \text{et} \quad BaO,AzO^5 + PtO,AzO^5 + 2HO.$$

1691. **Sulfites doubles.** — Lorsqu'on traite le chlorure de platine $PtCl^2$ par l'acide sulfureux et que l'on sature ensuite la liqueur par un alcali, on obtient des composés qui répondent aux deux formules :

$$MO,SO^2,PtO,SO^2,HO \quad \text{et} \quad 3(MO,SO^2) + 2(PtO,SO^2),HO.$$

mais dans lesquels les propriétés du platine sont entièrement masquées. On peut les faire bouillir avec de la potasse caustique, sans en précipiter le protoxyde de platine, et l'acide sulfhydrique n'agit sur eux en présence des acides qu'avec une extrême lenteur. On peut donc supposer que le protoxyde de platine fait partie d'un acide $(PtO,S^2O^4)HO$, l'acide platino-sulfureux dont les composés du premier type seraient les sels ordinaires. On peut d'ailleurs isoler cet acide en faisant agir l'acide hydrofluosilicique sur le composé $NaO.(PtO,S^2O^4)$; c'est un produit incristallisable jaune-verdâtre qui paraît se former également dans l'action directe de l'acide sulfureux sur le protoxyde de platine récemment préparé.

Les sels du second type peuvent être envisagés comme une combinaison de ceux du premier avec un sulfite alcalin.

$$3(MO,SO^2) + 2(PtO,SO^2) + Aq = 2[(MO,(PtO,S^2O^4)] + MO,SO^2 + Aq.$$

Nous indiquerons sommairement la préparation des principaux sels de ces deux types étudiés par Liebig, Bœckmann, Claus et Lang. On obtient le sulfite $AzH^4O(PtO,S^2O^4) + HO$ en saturant le bichlorure de platine par l'acide sulfureux et traitant ensuite par l'ammoniaque. Comme il est très-soluble dans l'eau; on le précipite par l'alcool et on le purifie par cristallisation dans l'eau, l'évaporation lente le donne en longues aiguilles blanches.

En mélangeant des solutions concentrées de chloroplatinite d'ammoniaque et de sulfite d'ammoniaque, on obtient le sel ammoniacal du second type.

$$2[AzH^4O(PtO,S^2O^4)] + AzH^4O,SO^2 + HO.$$

Si on ajoute du carbonate de soude à une solution de chlorure de platine saturé d'acide sulfureux, il se précipite un sel peu soluble $2[NaO,(PtO,S^2O^4)] + NaO,SO^2$ qui, traité par l'acide chlorhydrique, laisse un précipité jaunâtre, également peu soluble à froid du sel $NaO(PtO,S^2O^4) + HO$.

Le sel de potasse $2[KO.(PtO,S^2O^4)] + KO,SO^2$ a été obtenu en faisant agir le sulfite de potasse sur le chloroplatinite de potasse.

1692. **Composés de M. Birbaum.** — D'après ce chimiste, l'action des sulfites alcalins sur le chlorure $PtCl^2$ donne encore naissance à deux autres types de composés bien cristallisés et qui seraient des combinaisons des *platinosulfites* :

1° Avec le protochlorure de platine et les chlorures alcalins :

$$RO(PtO,S^2O^4),RCl + PtCl,RCl.$$

2° Avec les sulfites alcalins :

$$RO(PtO,S^2O^4) + 2(RO,SO^2).$$

CARACTÈRES DES SELS DE PLATINE.

1693. **Sels de protoxyde.** — *Potasse.* — Pas de précipité si la dissolution est étendue.

Ammoniaque. — Précipité vert.

Carbonate de potasse. — Précipité brun qui ne se dépose qu'au bout d'un certain temps.

Iodure de potassium. — Coloration rouge et ensuite précipité noir.

Acide sulfhydrique et sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

1694. **Sels de bioxyde.** — (Bichlorure de platine.)

Potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium, soluble à chaud dans un grand excès de potasse.

Soude. — Pas de précipité.

Ammoniaque. — Précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammoniaque, soluble dans un grand excès d'ammoniaque.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Même précipité insoluble dans une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure de potassium et les sels de potasse donnent la même réaction.

Sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — D'abord coloration, ensuite précipité noir de sulfure de platine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un excès de réactif.

BASES AMMONIACALES DU PLATINE.

1695. **Bases du protoxyde.** — Les sels de protoxyde de platine, traités par l'ammoniaque, donnent naissance à des composés bien définis, d'où l'on extrait facilement deux bases qui peuvent être envisagées comme des combinaisons de protoxyde et d'ammoniaque, PtO,AzH^3 et $PtO,2AzH^3$, ou comme des oxydes d'ammonium composés

$$Az\left\{\begin{matrix}H^3\\Pt\end{matrix}\right.O \quad \text{et} \quad Az\left\{\begin{matrix}H^2\\AzH^4\\Pt\end{matrix}\right\}O,$$

La dernière retient toujours un équivalent d'eau. Sa formule véritable est donc

$$PtO,2AzH^3,HO \quad \text{ou} \quad Az\left\{\begin{matrix}H^2\\AzH^4\\Pt\end{matrix}\right\}O,HO.$$

Ces deux bases sont connues sous le nom de bases de Reiset, du nom du chimiste qui les a découvertes, on peut aussi les désigner sous les noms de protoxyde de platine ammoniacal et biammoniacal.

On passe facilement des composés biammoniacaux à ceux qui ne contiennent qu'un équivalent d'ammoniaque par l'action de la chaleur;

réciproquement on obtiendra le plus souvent les composés biammoniacaux, en faisant bouillir les composés de la base (PtO,AzH^3), avec un excès d'ammoniaque.

1696. **Bases du bioxyde.** — Les sels de bioxyde donnent aussi naissance quand on les traite par l'ammoniaque à deux ordres de combinaisons qui ne diffèrent des précédents que par un équivalent d'oxygène en plus. On n'a isolé jusqu'ici qu'une des bases de ces composés : la platinamine de Gerhardt.

$$PtO^2,AzH^3 \quad \text{ou} \quad Az \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ Pt \end{matrix} \right. O^2.$$

Nous examinerons succinctement ces divers ordres de composés.

BASES DE REISET ET LEURS COMBINAISONS.

1697. 1re base. — *Protoxyde de platine biammoniacal.* — $PtO,2AzH^3,HO$. On l'obtient en aiguilles blanches, opaques, deliquescentes, d'une réaction fortement alcaline ; elle attire l'acide carbonique de l'air et déplace l'ammoniaque de ses combinaisons. Chauffé à 100°, elle se boursouffle en dégageant de l'eau et de l'ammoniaque ; il reste un résidu grisâtre de la seconde base (PtO,AzH^3).

Pour préparer l'oxyde biammoniacal, on fait bouillir pendant plusieurs heures du protochlorure de platine avec de l'ammoniaque caustique en excès ; on obtient d'abord une matière verte qui se dissout peu à peu. L'évaporation de la liqueur donne alors le chlorure de la base de Reiset ($PtCl,2AzH^3,HO$). On traite le chlorure par le sulfate d'argent, et l'on précipite ensuite l'acide sulfurique par une quantité convenable de baryte. On a ainsi une dissolution de la base que l'on évapore dans le vide.

1698. **Principaux composés de la première base.** — *Chlorure.* $PtCl,2AzH^3 + HO$. La dissolution de chlorure obtenue comme il vient d'être dit, donne par évaporation de volumineux cristaux qui retiennent toujours un équivalent d'eau. Il faut chauffer ce chlorure à 110° pour l'obtenir anhydre, et il reprend facilement son eau quand on l'abandonne à l'air humide. A 250°, il dégage de l'ammoniaque et se transforme en une belle substance jaune qui est le chlorure ($PtCl,AzH^3$) de la deuxième base de Reiset.

Ce chlorure se combine facilement avec les chlorures métalliques et donne des composés de la forme $PtCl,2AzH^3 + RCl$. (Sels de Buckton).

Le *bromure* et l'*iodure* sont anhydres; ils cristallisent en cubes. On les obtient en précipitant le sulfate par le bromure et l'iodure de barium.

Le *sulfate* et l'*azotate* sont neutres au papier de tournesol, ils cristallisent facilement; on les obtient en traitant le chlorure par le sulfate et l'azotate d'argent.

On connaît aussi des carbonates analogues aux carbonates alcalins, carbonate neutre, sesqui et bicarbonate, et un bichromate ($PtO,2AzH^3$), $2CrO^3$ cristallisé en cubes, que l'on obtient directement en faisant agir l'acide sur la dissolution de l'oxyde.

1699. 2e *Base de Reiset. — Protoxyde de platine ammoniacal* (PtO,AzH^3). — C'est une matière grisâtre complétement insoluble dans l'eau et l'ammoniaque. Chauffée à 200° à l'abri de l'air, elle se décompose en platine, eau et ammoniaque. Au contact de l'air, elle brûle avec vivacité, à cette température, en laissant un résidu de platine. On l'obtient, comme il a été dit, en chauffant à 100° la première base de Reiset.

1700. **Chlorure** $PtCl,AzH^3$. — Nous avons vu que la calcination ménagée du protochlorure de platine biammoniacal donnait naissance à ce chlorure, mais à raison de son insolubilité, on peut l'obtenir aussi en versant de l'acide chlorhydrique ou un chlorure dans la dissolution du sulfate ou de l'azotate de protoxyde de platine ammoniacal. On obtient ainsi une poudre cristalline ou des lamelles rhomboèdriques d'un beau jaune dont la solubilité à 0° est inférieure à 1/4000, mais qui se dissolvent dans 130 parties d'eau bouillante, il est donc facile à purifier.

1701. **Sel vert de Magnus.** — C'est le premier composé ammoniaco-platinique qui ait été découvert. Il est isomère du chlorure jaune de Reiset. Magnus l'obtenait en versant peu à peu de l'ammoniaque caustique dans une dissolution acide de protochlorure de platine, ou en neutralisant par l'ammoniaque une dissolution bouillante de bichlorure de platine dans laquelle on a préalablement fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'au moment où elle cesse de précipiter par le chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel vert se déposait en aiguilles vertes, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique. Les acides et les bases concentrés ne l'altèrent, en lui prenant ou en chassant l'ammoniaque, que par une longue ébullition.

Il se dissout à la longue dans les solutions de sulfate et d'azotate d'ammoniaque et se transforme en chlorure jaune de Reiset.

Le sel vert de Magnus est, en réalité, un composé analogue aux sels

de Buckton, résultant de l'union de deux chlorures, protochlorure de platine et protochlorure biammoniacal.

$$PtCl,2AzH^3 + PtCl = 2(PtCl,AzH^3).$$

Peyrone l'a obtenu, en effet, en versant une dissolution de protochlorure de platine dans une solution du chlorure de platine biammoniacal [1].

1702. **Iodure** PtI,AzH^3. — C'est une poudre jaune que l'on obtient en faisant bouillir la dissolution d'iodure biammoniacal. Si on fait chauffer cette poudre jaune avec du sulfate ou de l'azotate d'argent, on obtient le sulfate et l'azotate correspondant. Ces sels sont cristallisables, leur réaction est fortement acide.

Bioxyde de platine ammoniacal PtO^2,AzH^3

(PLATINAMINE DE GERHARDT).

1703. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau bouillante tenant en suspension le protochlorure de platine ammoniacal (modification jaune), il se forme du chlorure de platinamine $PtCl^2,AzH^3$ très-peu soluble. Ce sel, bouilli pendant plusieurs heures avec une dissolution étendue d'azotate d'argent, donne un azotate soluble d'où l'on extrait facilement la platinamine, qui est très-peu soluble dans l'eau, en ajoutant de l'ammoniaque à la solution bouillante d'azotate.

Il se précipite une poudre cristalline pesante de couleur jaunâtre, composée de petites prismes rhomboïdaux très-éclatants. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en eau, ammoniaque et azote ; il reste un résidu de platine. La potasse bouillante ne l'altère pas ; il se combine facilement aux acides en donnant des sels jaunes peu solubles dans l'eau.

1704. **Chlorure de platinamine.** — On l'obtient, comme nous venons de le dire, par l'action du chlore sur le chlorure jaune ($PtCl,AzH^3$) de Reiset. C'est un composé insoluble dans l'eau froide et très-peu soluble dans l'eau bouillante. L'ammoniaque le transforme en chlorure de platine biammoniacal soluble (chlorure de Gros, $PtCl^2,2AzH^3$).

On connaît un isomère soluble du chlorure de platinamine ($PtCl^2,AzH^3$).

[1] L'action de l'ammoniaque sur la dissolution chlorhydrique de protochlorure de platine fournit encore d'après Peyrone, plusieurs isomères des sels de Magnus et de Reiset.

On l'obtient en faisant agir le chlore sur le sel vert de Magnus (1701) jusqu'au moment où tout précipité a disparu. Le précipité vert se change d'abord en un sel rouge cristallin très-peu soluble, qui est une combinaison de bichlorure de platine et protochlorure de platine biammoniacal $PtCl,2AzH^3+PtCl^2$; l'action prolongée du chlore le transforme en une combinaison du chlorure de Gros $PtCl^2,2AzH^3$ et de bichlorure de platine, isomère du chlorure de platinamine.

$$PtCl^2,2AzH^3 + PtCl^2 = 2(PtCl^2,AzH^3).$$

1705. **Autres composés de platinamine.** — On connaît deux azotates de platinamine $(PtO^2,AzH^3)\ AzO^5+3HO$ et $(PtO^2,AzH^3)\ 2AzO^5+2HO$; un bisulfate $(PtO^2,AzH^3),2SO^3$ et un oxalate $(PtO^2,AzH^3)\ C^2O^3,2HO$, tous peu solubles; le dernier détone quand on le chauffe.

Composés du bioxyde de platine biammoniacal $(PtO^2,2AzH^3)$.

1706. **Bichlorure** $PtCl^2,2AzH^3$ (chlorure de Gros). — On obtient ce composé en octaèdres réguliers transparents, d'un blanc légèrement jaunâtre, un peu solubles dans l'eau bouillante, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de protochlorure de platine biammoniacal, ou en versant de l'acide chlorhydrique dans l'azotate de platine biammoniacal. Gerhardt l'a également obtenu en dissolvant dans l'ammoniaque le bichlorure de platine ammoniacal et chassant l'excès d'ammoniaque par l'évaporation.

1707. **Azotates.** — L'azotate de protoxyde de platine biammoniacal $(PtO,2AzH^3)AzO^5$ que l'on fait bouillir avec de l'acide azotique se transforme en sesquiazotate de bioxyde de platine biammoniacal $(PtO^2,2AzH^3)^2,3AzO^5$; qui donne l'azotate ordinaire $(PtO^2,2AzH^3)AzO^5$, quand on le traite par l'ammoniaque. Ces deux sels sont ordinairement sous forme de poudre blanche, peu solubles dans l'eau froide. Ils servent à préparer le bichlorure.

Composés de l'oxychlorure de platine biammoniacal ($PtClO,2AzH^3$. Série de Gros).

On doit à Gros la découverte d'une série de composés bien cristallisés dont la constitution est mal connue, mais qui, au point de vue de leur composition, peuvent être envisagés comme contenant une base différant de la précédente par la substitution d'un équivalent de chlore

à un équivalent d'oxygène ($PtClO,2AzH^3$). On n'a pas isolé cette base ; on ne la connaît qu'à l'état d'azotate, de sulfate et d'oxalate. Le bichlorure de platine biammoniacal ($PtCl^2,2AzH^3$) appartient également à la série de Gros ; il serait le monochlorure de la base de ce chimiste.

1708. **Azotate** ($PtClO,2AzH^3$),AzO^5. — On l'obtient en faisant chauffer le sel vert de Magnus avec de l'acide azotique concentré; ce sel devient d'abord brun, puis se change, avec dépôt de platine, en poudre cristalline incolore, qu'on dissout dans l'eau où il cristallise par refroidissement en petits prismes aplatis.

L'azotate d'argent et l'acide sulfhydrique ne précipitent le chlore et le platine de ce composé qu'avec une extrême lenteur.

1709. **Sulfate** ($PtClO,2AzH^3$)SO^3. — Comme il est peu soluble dans l'eau froide, on peut l'obtenir par double décomposition au moyen du sel précédent; on peut aussi le préparer en chauffant le chlorure de Gros avec de l'acide sulfurique.

$$(PtCl^2,2AzH^3) + SO^3,HO = HCl + (PtClO,2AzH^3),SO^3.$$

La baryte ne précipite pas l'acide sulfurique de ce composé.

1710. **Oxalate** ($PtClO,2AzH^3$)C^2O^3. — On l'obtient en versant une solution d'acide oxalique ou d'oxalate alcalin dans un des sels précédents; il se forme un précipité blanc grenu d'oxalate, insoluble dans l'eau.

SELS DE RAEWSKY.

1711. Ils se forment quand on fait bouillir le protochlorure de platine ammoniacal avec un excès considérable d'acide azotique; il se dégage aussi des vapeurs rutilantes, mais les sels de Gros ne se produisent plus. On obtient deux azotates solubles qui auraient pour formules

$$Pt^2ClO^5,4AzH^3,2AzO^5 \text{ et } Pt^2Cl^2O^4,4AzH^3,2AzO^5.$$

On peut remplacer l'acide azotique dans ces composés par d'autres acides et l'on obtient ainsi des sels facilement cristallisables.

ALLIAGES DE PLATINE.

Le platine s'allie facilement avec la plupart des métaux communs mais il en est peu qui soient susceptibles d'applications utiles.

1712. **Platine et cuivre.** — Le *platine dur* du commerce, employé par les dentistes et dans la bijouterie, est un alliage de quatre-vingt-

quinze parties de platine et de cinq parties de cuivre, beaucoup plus élastique que le métal pur. On le prépare soit en comprimant fortement et en forgeant ensuite, un mélange de cuivre et de platine très-divisés, soit en fondant le mélange au chalumeau, ce qui volatilise un peu de cuivre.

1713. **Platine et mercure.** — On obtient un amalgame de platine en décomposant par la pile, avec le mercure pour électrode négative, une solution de chlorure de platine. On obtient ainsi un amalgame pâteux, utilisé en physique (dans le commutateur de la machine de Rumkorff). Cet amalgame, soumis à une forte compression, laisse un corps gris foncé, contenant 43 p. 100 de platine.

On obtient encore l'amalgame de platine en traitant le chlorure neutre de platine, par l'amalgame de sodium.

1714. **Platine et argent.** — On a employé autrefois en horlogerie, pour remplacer les rubïs, des alliages de platine et d'argent, (avec un peu de cuivre) plus durs que ces deux métaux, possédant une grande blancheur, et susceptibles d'un beau poli. Mais ils sont difficiles à préparer à cause de la facilité avec laquelle ils se liquatent. Nous avons dit l'action de l'acide azotique sur ces alliages.

Le platine donne avec le zinc et l'étain des alliages cristallisés Pt^2Sn^5 et Pt^2Zn^5 que l'on obtient en fondant le platine avec six à dix fois le poids des deux autres métaux, et traitant l'alliage par l'acide chlorhydrique.

Le platine fondu avec un excès de plomb et traité par l'acide azotique, laisse un alliage en lamelles cristallines qui retient 11 p. 100 de plomb. Un peu de platine se dissout alors dans l'acide azotique.

PLATINAGE.

1715. On peut recouvrir facilement le cuivre et ses alliages d'un dépôt de platine cohérent; les autres métaux se prêtent moins facilement à cette opération.

On plonge le cuivre bien décapé dans une solution alcaline composée de

Eau distillée..	1000	grammes.
Soude caustique.	120	—
Platine en chlorure.. . .	10	—

On obtient ainsi un platinage brillant, assez résistant, mais d'une

couleur noire qui se rapproche de celle de l'argent sulfuré (argent oxydé).

On peut aussi déposer le platine à toute épaisseur en se servant d'une dissolution chaude, alcaline ou même acide de platine. Voici, d'après M. Roseleur quelques formules de bains propres au platinage électrique :

On opère à 70° ou 80°.

Eau distillée.	1000	grammes.
Carbonate de soude. . .	400	—
Platine en chlorure.. . .	10	—

Deuxième bain. — On fait dissoudre dix grammes de platine en chlorure dans cinq cents grammes d'eau et cent grammes de phosphate d'ammoniaque dans la même quantité d'eau, on mélange les deux dissolutions, ce qui donne un précipité de phosphate de platine, dans une liqueur orange. On ajoute peu à peu, en agitant constamment, cinq cents grammes de phosphate de soude dissous dans un litre d'eau et on fait bouillir le mélange, en ajoutant de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore jusqu'à ce que l'ammoniaque ait cessé de se dégager. Le précipité se dissout complétement et la liqueur devient incolore.

CHAPITRE XXVIII

PALLADIUM ET RHODIUM

Palladium Pd = 53,25.

Wollaston a découvert ce métal en 1803. Il l'a retiré du minerai de platine du Choco qui en contient 1/2 pour 100 environ. Il existe dans tous les autres minerais du platine ; on le trouve aussi à l'état natif et combiné avec l'or dans les sables aurifères du Brésil ; ce minerai de couleur pâle contient jusqu'à 25 pour 100 de palladium. Un autre minerai connu sous le nom d'*oro pudre* contient 10 pour 100 de palladium avec 86 d'or et 4 d'argent.

1716. **Extraction du palladium.** 1° *Du minerai de platine.* — La liqueur acide d'où l'on a précipité la majeure partie du platine par le chlorhydrate d'ammoniaque contient du palladium avec les autres métaux du platine. Pour l'en retirer, on précipite les métaux en dissolution avec du fer ou du zinc, on lave bien le précipité et on le redissout dans l'eau régale.

On neutralise cette dissolution aussi exactement que possible par du carbonate de soude, puis on y ajoute du cyanure de mercure. Il se précipite seulement du cyanure de palladium qui est blanc lorsqu'il est pur, mais qui est ordinairement coloré en vert par un peu de cuivre.

Pour le purifier on brûle le cyanure de palladium bien lavé et on redissout le métal dans l'eau régale, et l'on réduit de nouveau le palladium par l'acide formique (en ajoutant à la liqueur un formiate alcalin) qui ne réduit pas le cuivre.

Bréant a retiré autrefois, par le cyanure de mercure, de grandes quantités de palladium du minerai ordinaire de platine. Le garde-meuble possède une coupe de ce métal de plus de 1 kilogramme préparée par ce chimiste.

On précipite aujourd'hui industriellement le palladium de sa dissolution sulfurique en la faisant bouillir avec une solution concentrée de sulfate de protoxyde de fer.

2° *Du minerai d'or palladifère.* — On fond le minerai avec 2 fois 1/2 son poids d'argent, en se servant comme fondant d'un mélange d'azotate de potasse et de borax. On grenaille et l'on dissout l'alliage par l'acide azotique qui laisse l'or non dissous. La solution ainsi obtenue contient du cuivre, du plomb, du platine, de l'argent et du palladium. On précipite l'argent par une solution de sel marin ; la liqueur filtrée est ensuite précipitée par le zinc, et les métaux bien lavés redissous dans l'acide azotique. On ajoute à la liqueur un excès d'ammoniaque qui redissout les oxydes de cuivre et de palladium et qui précipite ceux de plomb et de platine. La liqueur saturée aussi exactement que possible par l'acide chlorhydrique laisse précipiter une poudre jaune de chlorure de palladium ammoniacal (1733). Le chlorure de cuivre reste dissous avec un peu de palladium.

La calcination du chlorure de palladium donne le métal. On peut encore retirer celui qui reste en dissolution par l'acide formique.

1717. **Propriétés.** — Le palladium se rapproche beaucoup par l'aspect de l'argent et du platine ; mais il est beaucoup plus léger que ce dernier métal. Sa densité varie de 11,5 à 11,8, selon qu'il a été simplement fondu ou fortement écrasé. Il est moins ductile que le platine. C'est le plus fusible de tous les métaux du platine ; il fond dans un bon fourneau à vent. Wollaston, pour faciliter cette fusion, ajoutait un peu de soufre au métal, ce qui donnait un sulfure décomposable à haute température, en laissant un métal bien aggloméré et parfaitement malléable. Il se volatilise au chalumeau oxhydrique en produisant une vapeur verte qui se condense en une poussière couleur bistre qui est un mélange de métal et d'oxyde. Le palladium roche comme le platine et l'argent.

Le palladium s'unit directement à l'hydrogène (1726), au soufre, au phosphore, à l'arsenic, au chlore et même à l'iode. Ainsi une dissolution alcoolique d'iode que l'on fait évaporer sur du palladium le noircit, ce qui permet de le distinguer facilement du platine qui n'est pas altéré par cet agent. Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés l'attaquent peu, même à chaud. L'acide azotique et l'acide iodhydrique concentré le dissolvent facilement à chaud. Mais ses véritables dissolvants sont le mélange d'acides sulfurique et azotique et surtout l'eau régale. Ses dissolutions concentrées sont brunes.

Oxydes de palladium.

1718. Les mieux connus sont le protoxyde de palladium PdO et le bioxyde PdO^2 qui correspondent aux oxydes du platine. On obtient le protoxyde anhydre en décomposant par la chaleur l'azotate de palladium ; il reste une masse noire difficilement soluble dans les acides.

Le protoxyde hydraté s'obtient en précipitant à l'ébullition un sel de palladium par un excès de carbonate alcalin. Il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un précipité brun foncé, facilement soluble dans les acides. On ne peut employer les alcalis caustiques pour cette précipitation, parce qu'il s'y dissout, s'ils sont en excès, en donnant une solution incolore.

La difficulté est encore plus grande pour le bioxyde, qui se combine toujours aux alcalis, même quand on emploie le carbonate pour sa précipitation.

Chlorures de palladium.

1719. **Protochlorure** PdCl. — On l'obtient en dissolvant le palladium dans une eau régale contenant un grand excès d'acide chlorhydrique; par l'évaporation de la liqueur à sec, on obtient une masse cristalline, d'un brun foncé déliquescente à l'air. Cette masse redissoute dans l'eau et évaporée peut donner des cristaux de chlorure hydraté PdCl + 2HO.

Fellenberg a obtenu le chlorure anhydre sous forme de sublimé rose en faisant passer un courant de chlore sur du sulfure de palladium.

1720. **Combinaisons du protochlorure de palladium.** — Le protochlorure de palladium se combine avec beaucoup d'autres chlorures à équivalents égaux, en donnant des composés solubles et cristallisables. On les obtient en évaporant le mélange des deux chlorures. Ils ont en général une teinte brunâtre, excepté celui d'ammoniaque qui est vert olive et le sel de manganèse qui est presque noir. Les chlorures doubles de sodium, de calcium, de magnésium et de zinc sont déliquescents.

1721. **Bichlorure** $PdCl^2$. — On le prépare en dissolvant le protochlorure sec dans une eau régale concentrée; on obtient ainsi une dissolution d'un brun foncé presque noire. Si on l'étend d'eau, il se dégage du chlore; il se décompose également quand on essaie de le concen-

trer. Mais on peut l'obtenir en combinaison avec le chlorure de potassium et le chlorure d'ammonium.

Le chlorure double de potassium $PdCl^2 + KCl$, s'obtient en traitant le chlorure double $PdCl + KCl$ réduit en poudre fine par l'eau régale, et évaporant doucement à siccité. On obtient ainsi une poudre cristalline, rouge cinabre, formée de petits cristaux octaédriques, comme les sels correspondants de platine et d'iridium, insoluble comme eux dans une solution concentrée de chlorure de potassium ou d'ammonium et peu soluble dans l'eau froide. La chaleur lui fait perdre un équivalent de chlore et le transforme en chlorure double $PdCl + KCl$, très-soluble dans l'eau, par un phénomène ordinaire de dissociation.

On prépare de la même manière le chlorure double $PdCl^2 + AzH^4Cl$ qui ressemble en tous points au sel de potasse. Il est seulement plus soluble dans l'eau froide.

Bromures de palladium.

1722. En dissolvant le palladium dans une solution de brome, dans le bromure de potassium, on obtient le composé $PdBr^2 + KBr$ qui cristallise en aiguilles d'un brun foncé. Le brome seul attaque lentement le palladium et donne une solution qui laisse déposer, quand elle est convenablement évaporée, des aiguilles de bromure hydraté, facilement décomposables par l'eau.

Il existe des combinaisons du bromure de palladium avec les bromures de sodium et d'ammonium.

Iodures de palladium.

1723. L'iodure de palladium PdI est un des sels les plus insolubles que l'on connaisse, aussi les sels de palladium sont pour les iodures un réactif aussi sensible que les sels d'argent pour les chlorures. Une solution contenant quelques dix-millièmes d'iodure de potassium, à laquelle on ajoute du chlorure palladeux, prend une teinte rouge et donne à l'ébullition un précipité brun floconneux, la liqueur devient alors incolore.

L'iodure palladeux se décompose en iode et palladium vers 300°. Il se dissout dans l'iodure de potassium et donne des cristaux cubiques, rouges du composé $PdI + KI$.

Sulfure de palladium PdS.

1724. Le palladium s'unit au soufre avec dégagement de lumière, lorsqu'on fait passer de la vapeur de soufre sur le métal chauffé. On obtient ainsi une masse fusible d'un blanc gris, bouillante et aigre. Ce sulfure est décomposé à une température plus élevée et laisse le métal à l'état cohérent et même fondu si on le chauffe suffisamment.

L'acide sulfhydrique précipite les dissolutions de palladium en brun foncé.

Carbure de palladium.

1725. Il existe un phosphure de palladium fusible et on a admis quelquefois l'existence d'un carbure de palladium. Cette opinion très-discutable est fondé sur les faits suivants, constatés par M. Wöhler. Si l'on tient verticalement une feuille de palladium dans la flamme d'une lampe à alcool, le métal se recouvre de suie, quoique l'alcool n'en dépose point sur un autre corps. Si le palladium reste longtemps dans la flamme, le charbon s'accumule en masses mamelonnées sur les deux faces, comme sur la mèche d'une chandelle. La lame de palladium devient alors cassante; quant au charbon, si on le brûle, il laisse un léger squelette de palladium.

Le platine et l'iridium présentent un phénomène du même genre. Mais il n'en résulte pas que le carbone ait réellement la faculté de donner avec ces métaux de véritables combinaisons.

Hydrure de palladium Pd^4H.

1726. L'absorption de l'hydrogène par le palladium a été dans ces dernières années l'objet de travaux importants. Graham a montré que l'on peut faire absorber à un fil jusqu'à neuf cent trente-six fois son volume d'hydrogène, soit 4.68 p. 100 de son poids sans modifier son aspect et ses propriétés métalliques. La densité du métal diminue alors de 12.38 à 11.79. Pour arriver à ce résultat, Graham se servait du palladium comme électrode négative dans l'électrolyse de l'eau acidulée.

Le palladium augmente alors de dimension et reprend son volume quand on chasse l'hydrogène qu'il contient, par la chaleur ou par tout

autre moyen. On met en évidence ce phénomène de dilatation par l'expérience suivante.

On fixe par une de ses extrémités à un axe vertical une lame de palladium de dix à quinze centimètres de longueur, vernie ou platinée sur l'une de ses faces, et l'on plonge cette lame dans un bain d'acide sulfurique étendu en la faisant communiquer avec le pôle négatif d'une pile, le pôle positif étant formé par une lame de platine. Dès que le courant est fermé, des bulles d'oxygène se dégagent sur la lame de platine et l'on voit la lame de palladium s'infléchir et s'enrouler en spirale autour de son axe, parce que le palladium se dilate par la seule de ses faces qui fixe de l'hydrogène.

En renversant le courant, le palladium se déroule, par suite de la combinaison de l'hydrogène absorbé avec de l'oxygène qui se dégage sur la lame, et il y a même enroulement en sens inverse par suite de la contraction qui accompagne l'expulsion de l'hydrogène.

Le palladium qui est diamagnétique (comme le bismuth) devient magnétique lorsqu'il est chargé d'hydrogène, comme s'il était combiné à un métal magnétique ; il conserve encore une ténacité remarquable ; sa condutibilité devient environ les trois quarts de ce qu'elle était pour le métal pur.

Le palladium hydrogéné agit sur le chlore et l'iode, même dans l'obscurité, en donnant des acides chlorhydrique et iodhydrique ; il réduit le bichlorure de mercure à l'état de calomel, les sels ferriques à l'état de sels ferreux, transforme le cyanure rouge à l'état de cyanure jaune.

Tous ces faits s'expliquent plus facilement dans l'hypothèse d'une combinaison de l'hydrogène et du palladium que dans celle d'une absorption simple du gaz hydrogène par un métal. Aussi comprend-on que Graham, après avoir rapproché ce phénomène de la dissolution, sous le nom particulier d'*occlusion*, ait admis ensuite une combinaison du palladium et de l'hydrogène. Mais la formule qu'il attribuait à cette combinaison (Pd^2H) supposait une quantité d'hydrogène bien plus forte que celle réellement absorbée.

MM. Troost et Hautefeuille ont fait voir récemment que le palladium formait bien réellement une combinaison avec l'hydrogène (Pd^4H), correspondant seulement à six cents volumes de gaz hydrogène environ.

Cet alliage, que l'on obtient en chauffant le métal dans l'hydrogène ou par le voltamètre, chauffé à une température constante, donne une tension de dissociation également constante, même quand on lui enlève les deux tiers de son hydrogène. Pour 100°, cette tension est deux cent

trente millimètres environ ; entre 130 et 140°, elle devient égale à la pression atmosphérique.

Mais cette combinaison peut elle-même dissoudre du gaz hydrogène, à la façon du platine, et en quantité variable avec la pression et l'état physique du métal. De telle sorte qu'un alliage obtenu avec du palladium fondu, contenant 809 fois son volume d'hydrogène, donne d'abord à 100° une tension de 1428 millimètres, et seulement une tension de 454 millimètres, quand on a enlevé de l'hydrogène de manière à ne plus lui en laisser que 642 volumes, la température restant à 100°. Ce n'est que lorsque l'alliage ne contient plus que 600 volumes d'hydrogène seulement que la tension devient constante, comme il a été dit tout à l'heure. Le métal en mousse donne d'autres nombres, tant qu'il contient plus de six cents volumes de gaz ; à partir de ce moment sa tension de dissociation à 100° devient de 230 millimètres, comme pour l'alliage fait avec du palladium ordinaire.

1727. **Densité de l'hydrogénium.** — Si l'on admet que l'hydrogène métallique solide (hydrogenium de Graham), se combine au palladium au potassium ou au sodium sans contraction sensible, comme cela a lieu pour la plupart des alliages, il est clair que les expériences de MM. Troost et Hautefeuille permettront de calculer facilement la densité, par une simple règle d'alliage.

La densité du palladium fondu étant de 12.0, et celle du palladium hydrogène Pd^4H étant 11.06 on en déduit facilement que celle de l'hydrogenium est égale à 0.62.

La densité du sodium étant 0.970, et celle du sodium hydrogéné 0.959, on en déduit pour celle de l'hydrogénium 0.65, nombre très-voisin du premier, et différant beaucoup de celui que Graham avait obtenu par des méthodes détournées.

PRINCIPAUX SELS DE PALLADIUM.

1728. **Azotate de palladium** $PdO,AzO^5 + Aq$. — Il prend naissance quand on dissout à chaud le palladium dans l'acide azotique concentré. Cette dissolution évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique laisse déposer de longs prismes rhomboïdaux d'un jaune brun, déliquescents à l'air.

On ne peut le dissoudre sans le décomposer, et comme tous les sels

de palladium, il se décompose partiellement quand on le dissout dans beaucoup d'eau.

1729. **Sulfate de palladium** $PdO,SO^3 + 2HO$. — On dissout du palladium dans de l'acide sulfurique mélangé d'acide azotique et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Il est déliquescent dans l'air humide. Il ne forme pas de sels doubles.

1730. **Azotite double de palladium et de potassium.** — Lorsqu'on verse dans une dissolution de palladium une dissolution d'azotite de potasse, il se forme un azotite double soluble, qui cristallise tantôt anhydre, tantôt avec 2 équivalents d'eau. La solution de ce sel ajoutée à de l'azotate d'argent, donne un azotite double d'argent et de palladium, peu soluble à froid et plus soluble à chaud, que l'on obtient par refroidissement en larges prismes d'un jaune foncé.

BASES AMMONIACO-PALLADIQUES.

L'action de l'ammoniaque sur les sels de palladium donne naissance à des composés d'où l'on peut retirer deux bases, la palladamine (PdO,AzH^3) et la palladiamine ($PdO,2AzH^3 + HO$), qui correspondent aux deux bases de Reiset (1695) et que l'on représente par les mêmes formules. Ces composés ont été étudiés par Vauquelin, Fischer, Fehling, et surtout par M. Hugo-Muller.

PALLADAMINE ET COMPOSÉS.

1731. **Palladamine** PdO,AzH^3. — On traite le chlorure de palladamine *jaune*, délayé dans de l'eau par de l'oxyde d'argent, ou bien le sulfate par la baryte. On évapore la solution incolore et très-alcaline ainsi obtenue dans le vide, et l'on obtient un résidu solide mal cristallisé de palladamine. Cette base déplace les oxydes de cuivre et d'argent de leurs sels, elle chasse l'ammoniaque de son chlorhydrate et attire l'acide carbonique de l'air. On peut la chauffer à 100° sans la décomposer, elle se décompose avec production de lumière quand on la chauffe fortement.

1732. **Chlorure de palladamine** $PdCl,AzH^3$. — On le connaît sous deux modifications : la jaune et la rouge. Vauquelin a obtenu le chlorure rouge en versant un léger excès d'ammoniaque dans une solution

moyennement concentrée de chlorure de palladium. Il se forme alors un précipité rouge couleur de chair, qu'on peut dessécher à l'air sans l'altérer. Bien sec, il supporte une température de 180° sans se modifier; mais s'il est humide, il jaunit à 100°, sans changer de composition. Cette modification jaune prend encore naissance quand on dissout le sel rouge dans l'ammoniaque, et que l'on sature ensuite par l'acide chlorhydrique. Ce sel jaune est très-peu soluble dans l'acide chlorhydrique; on peut utiliser cette propriété pour séparer le palladium d'autres métaux (1716).

1733. **Iodure de palladamine** (PdI,AzH^3). — On le connaît aussi sous les deux modifications : jaune et rouge; l'iodure de palladium se dissout dans l'ammoniaque avec dégagement de chaleur, et si l'on sature la dissolution par un acide, on obtient l'iodure de palladamine sous forme de poudre orange qui se transforme, quand on le chauffe encore humide, en une masse cristalline d'une belle couleur rouge.

1734. **Autres sels de palladamine.** — L'azotate, le sulfate et le carbonate de palladamine peuvent être obtenus en cristaux jaunes. On prépare l'azotate en faisant agir l'ammoniaque sur un excès d'azotate de palladium. Les deux autres se préparent en faisant réagir le sulfate ou le carbonate d'argent sur le chlorure de palladamine.

PALLADIAMINE ET COMPOSÉS.

1735. **Palladiamine hydratée** $PdO,2AzH^3,HO$. — On fait bouillir une dissolution de sulfate de palladium dans l'ammoniaque caustique en excès, il se forme du sulfate de palladiamine qu'on décompose exactement par l'eau de baryte. On chauffe ensuite la liqueur pour chasser l'excès d'ammoniaque et on évapore, il reste une masse cristalline fortement alcaline de palladiamine hydratée.

La dissolution de cette base est inodore et fortement alcaline, elle déplace de leurs combinaisons les oxydes de fer, de cuivre, de nickel, etc., mais non l'oxyde d'argent. Par une ébullition prolongée, elle se dédouble en ammoniaque et palladamine. Évaporée à siccité et chauffée au-dessus de 100°, elle jaunit, fond et se décompose avec une légère explosion.

1736. **Chlorure de palladiamine** $PdCl,2AzH^3$. — Le chlorure de palladium, en présence d'un excès d'ammoniaque, donne une dissolution d'où l'on peut retirer des cristaux incolores (prisme rhomboïdal obli-

que) de ce composé. Il est très-soluble dans l'eau. Chauffés à 200°, ces cristaux perdent 1 équivalent d'ammoniaque et se transforment en chlorure jaune de palladamine qui reprend cet équivalent d'ammoniaque quand on le maintient dans une atmosphère d'ammoniaque humide.

On obtient également le chlorure ($PdCl,2AzH^3$) en dissolvant l'un ou l'autre des chlorures de palladamine dans l'ammoniaque, et nous avons dit que l'acide chlorhydrique précipitait de cette dissolution le chlorure de palladamine sous la modification jaune.

1757. **Sels de palladiamine.** — On les obtient en dissolvant les sels de palladium ou ceux de palladamine dans un grand excès d'ammoniaque; on prépare ainsi l'azotate, le sulfate et le sulfite. Pour le carbonate on décompose le chlorure de palladiamine par le carbonate d'argent. Tous ces sels sont solubles et peuvent être facilement obtenus cristallisés.

CARACTÈRES DES SELS DE PALLADIUM.

1758. Nous ne parlerons ici que des sels de protoxyde; le bichlorure se décompose facilement par l'ébullition en protochlorure en dégageant du chlore. Ils sont tous bruns.

Potasse. — Précipité jaune soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Pas de précipité avec l'azotate. Avec le chlorure, précipité couleur de chair; soluble dans un excès de réactif. Il se forme dans tous les cas un sel soluble et incolore de palladamine (1137).

Carbonates alcalins. — Précipité brun d'hydrate palladeux, soluble dans un grand excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Même réaction que l'ammoniaque.

Hydrogène sulfuré. — Précipité noir, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les réactions les plus caractéristiques sont celles qu'ils présentent avec les réactifs suivants :

Cyanure de mercure. — Précipité gélatineux, blanc jaunâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

Sulfate de protoxyde de fer. — Réduction de palladium dans les dissolutions exemptes d'acide azotique et d'acide chlorhydrique.

Iodure de potassium. — Précipité noir d'iodure, même dans des dissolutions très-étendues (1725).

Alliages du palladium.

1739. Le palladium s'unit facilement à la plupart des métaux, en donnant des alliages cassants sans applications. Les dentistes utilisent seulement l'amalgame de palladium, comme mastic pour le plombage des dents en remplacement de l'amalgame de cuivre. On le prépare plus facilement encore que ce dernier, en triturant dans un mortier le palladium divisé que donne la précipitation de ses dissolutions par le sulfate de protoxyde de fer; on obtient ainsi une matière plastique, qui durcit rapidement et s'altère peu sous les influences diverses auxquelles on la soumet.

Le palladium a été employé pur ou même allié à un peu d'or pour la fabrication des cercles divisés des instruments d'astronomie. L'argent, à raison de sa blancheur, est plus propre que tout autre métal à cet usage, mais au bout de quelque temps il est terni par les exhalaisons sulfureuses de l'air, il devient jaune et finalement noir. Le palladium ne subit pas ce genre d'altération.

Le cercle mural de l'observatoire de Grenwich est en palladium pur, celui de Paris contiendrait un peu d'or.

RHODIUM Rh=52,16.

Le rhodium a été découvert par Wollaston en 1803, en même temps que le palladium. Le minerai de Colombie en contient plus de 3 p. 100 qui restent dans l'eau mère du minerai de platine, après la précipitation de ce métal par le sel ammoniac, avec le palladium.

1740. Voici comment Wollaston isolait ce métal. L'eau mère du platine étant traitée, comme il a été dit, pour en retirer le palladium au moyen du cyanure de mercure (1716), on verse dans la liqueur de l'acide chlorhydrique, pour détruire le cyanure de mercure en excès et le transformer en chlorure. Le résidu bien desséché et pulvérisé était mis en digestion avec de l'alcool (D=0,837) qui dissout les chlorures doubles que le platine, l'iridium, le cuivre et le mercure forment avec le chlorure de sodium, et qui ne dissout pas celui de rhodium et de sodium. Ce sel reste sous forme de poudre d'un beau rouge foncé ; on le lave avec de l'alcool, puis on le réduit par l'action de la chaleur seule, ou

mieux en le chauffant au rouge sombre dans un courant d'hydrogène.

Aujourd'hui, on retire le rhodium des osmiures ou plutôt d'une espèce particulière de résidus par des procédés qui seront décrits plus loin (1760).

1741. **Propriétés.** — Le rhodium réduit du chlorure se présente sous forme de poudre métallique, brillante, d'une couleur blanche à reflet rougeâtre. Il est moins fusible que le platine, mais on le fond néanmoins dans le four en chaux (1675) au moyen du gaz de l'éclairage et de l'oxygène. Il est difficile de l'empêcher de rocher et sa surface se recouvre d'une couche noire d'oxyde RhO si on ne le laisse pas refroidir dans l'hydrogène, sa densité est égale à 12.1; il est peu malléable (H. Sainte-Claire-Deville et Debray).

Le rhodium précipité de ses dissolutions par l'acide formique est une poudre noire très-divisée, qui a la propriété de décomposer l'acide formique en acide carbonique et hydrogène. Il transforme aussi l'alcool en présence des alcalis en acétate alcalin, avec dégagement d'hydrogène (H. Sainte-Claire-Deville et Debray).

Le rhodium ainsi précipité est soluble dans l'acide sulfurique concentré à chaud et dans l'eau régale il en est de même du métal obtenu en réduisant les dissolutions de rhodium par l'alcool, en présence d'un grand excès de potasse. Mais le rhodium fortement chauffé perd cette solubilité et devient absolument inattaquable par tous les acides simples et par l'eau régale. Pour le dissoudre, il faut le réduire en poudre fine et l'attaquer au rouge par le bisulfate de potasse, qui le transforme en sulfate double soluble, ou bien encore le mélanger avec du sel marin et chauffer le mélange au rouge sombre dans un courant de chlore. Il se forme alors un chlorure double soluble dans l'eau (1748).

Le rhodium métallique est attaqué par le chlore au rouge, mais le chlorure (Rh^2Cl^5) ainsi obtenu n'est pas soluble dans l'eau. Le soufre l'attaque aussi, à chaud, en donnant une masse fusible qui ne se décompose qu'à une température très-élevée.

OXYDES DU RHODIUM.

On connaît quatre oxydes du rhodium, qui répondent aux formules RhO, Rh^2O^3, RhO^2 et RhO^3; ces oxydes sont facilement réduits par l'hydrogène et quelquefois avec incandescence.

1742. **Protoxyde de rhodium** RhO. — Le rhodium pulvérulent chauffé au rouge se transforme en protoxyde noir amorphe; la cou-

pellation de l'alliage de rhodium et de plomb donne le même oxyde cristallisé (H. Sainte-Claire-Deville et Debray). Claus l'a également obtenu amorphe par la calcination de l'hydrate de sesquioxyde. C'est donc le plus stable des oxydes de rhodium, mais il se décompose néanmoins à une température extrêmement élevée.

1743. **Sesquioxyde de rhodium** Rh^2O^3. — C'est le produit de la calcination de l'azotate de rhodium ; M. Frémy l'a obtenu en cristaux en chauffant au rouge le chlorure double de rhodium et de sodium dans un courant d'oxygène. Matière grise à reflets métalliques.

Lorsqu'on précipite la dissolution de rhodium par la potasse, il se forme un hydrate de sesquioxyde jaune-citron ($Rh^2O^3 5HO$) qui retient toujours de la potasse. Cet hydrate est soluble dans la potasse concentrée, mais il se précipite complètement dans des liqueurs étendues.

La dissolution alcaline d'oxyde de rhodium donne, par une ébullition prolongée avec l'alcool, un précipité noir, facile à laver, de rhodium métallique.

L'hydrate jaune récemment précipité se dissout facilement dans les acides (même dans l'acide acétique). Il devient insoluble par la calcination.

1744. **Bioxyde de rhodium** (RhO^2). — Lorsqu'on fond le sesquioxyde de rhodium avec de la potasse et du nitre, on obtient une matière brune, insoluble dans les acides et dans les alcalis, qui est le bioxyde de rhodium anhydre.

Son hydrate vert ($RhO^2,2HO$) se forme lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution concentrée de potasse tenant en dissolution ou en suspension de l'oxyde jaune (Rh^2O^3,Aq). La couleur de cet oxyde change peu à peu ; il cesse d'être gélatineux et devient vert. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique en donnant un dégagement de chlore jusqu'au moment où tout est transformé en chlorure rose.

1745. **Acide rhodique** RhO^3. — Il se forme en outre dans l'expérience précédente une liqueur bleue qui, d'après Claus, contient du rhodate de potasse. L'acide azotique y produit un précipité floconneux bleu qui est peut-être de l'acide rhodique hydraté ; par la dessication, il se réduit en donnant l'hydrate vert de bioxyde.

CHLORURES DE RHODIUM.

1746. **Sesquichlorure anhydre** Rh^2Cl^3. — Le rhodium divisé, chauffé dans le chlore à une haute température, donne un chlorure rose, sesqui, insoluble dans l'eau, qui est le chlorure. C'est un corps rouge-brun, que la potasse attaque en donnant de l'oxyde jaune hydraté de rhodium. D'après Claus, on l'obtient plus facilement en chauffant du chlorure double de rhodium et de sodium avec de l'acide sulfurique concentré. Le mélange est versé dans l'eau, qui dissout le sulfate de soude et un peu de sulfate de rhodium; il reste un résidu insoluble de sesquichlorure identique à celui qu'on obtient par voie sèche. Cette même réaction s'applique à la préparation du chlorure d'iridium.

1747. **Sesquichlorure hydraté** $Rh^2Cl^6,8HO$. — On l'obtient en évaporant doucement la solution chlorhydrique d'oxyde de rhodium hydraté et reprenant par l'alcool dans lequel il est soluble. Il a une belle couleur rouge, et, quand on le calcine, il devient comme le produit préparé par voie sèche, insoluble dans l'eau sans perdre de chlore. Il ne se décompose en protochlorure qu'à une température élevée.

La solution aqueuse ou alcoolique de ce chlorure est rose; sa dissolution fortement chlorhydrique est jaune.

CHLORURES DOUBLES.

Le chlorure de rhodium forme deux séries de chlorures doubles, qui répondent aux formules $2MCl, Rh^2Cl^3$ et $3MCl, Rh^2Cl^3$.

1748. **Chlorures de sodium et de rhodium.** — L'action du chlore sur un mélange de rhodium et de sel marin donne le sel double de sodium $3NaCl, Rh^2Cl^3+18HO$, que l'on obtient en octaèdres rhomboïdaux rouges d'une grande beauté par l'évaporation lente des liqueurs concentrées. Ils se dissolvent dans une fois et demie leur poids d'eau à la température ordinaire et sont insolubles dans l'alcool. Ils sont efflorescents et fondent dans leur eau de cristallisation.

1749. **Chlorures de potassium et de rhodium.** — Le sel correspondant de potasse cristallise avec trois équivalents d'eau $3KCl,Rh^2Cl^3+3HO$; on l'obtient par le mélange des chlorures en solutions concentrées, le

chlorure de potassium étant en excès, en prismes peu solubles qui s'effleurissent en perdant leur eau de cristallisation.

Mais il existe un autre chlorure de rhodium et de potassium $2KCl + Rh^2Cl^3 + 2HO$, que l'on a obtenu dans l'action du chlore sur le mélange de métal et de chlorure de potassium, ou par le mélange à proportion convenable des deux chlorures. Il est insoluble dans l'alcool.

1750. **Chlorures d'ammonium et de rhodium.** — On en connaît deux qui correspondent aux chlorures doubles de potassium et de rhodium. On obtient le composé $3AzH^4Cl,Rh^2Cl^3 + 3HO$, quand on évapore une solution concentrée de chlorure de rhodium dans un excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sel, repris par l'eau bouillante, donne de petits prismes quadrangulaires rouge-grenat du sel $2AzH^4Cl,Rh^2Cl^3 + 2HO$.

D'après Claus, les précipités roses obtenus par le mélange de la solution de chlorure de rhodium et de celle des azotates de plomb, d'argent et de sous-oxyde de mercure, sont des chlorures doubles répondant à la formule $3RCl + Rh^2Cl^3$; ces chlorures sont, en tout cas, facilement décomposés par l'eau en excès.

Cyanures de rhodium.

1751. Lorsqu'on fond le chlorure double de rhodium et d'ammonium avec le cyanure de potassium, on obtient un cyanure double $Rh^2Cy^3,3KCy$ qui a la composition du cyanure rouge de potassium (1116), mais qui en diffère par son peu de stabilité ; l'acide acétique concentré en précipite le sesquicyanure de rhodium sous forme d'une poudre d'un beau rouge carmin.

Sulfures de rhodium.

1752. Berzélius a obtenu le *protosulfure* en faisant passer de la vapeur de soufre sur du rhodium chauffé au rouge. La calcination du chlorure double de rhodium et d'ammonium avec du soufre ou du sulfhydrate d'ammoniaque donne également ce composé, sous forme de masse métallique fondue d'un blanc bleuâtre.

Le sesquisulfure est un précipité jaune-brun qui se forme quand on précipite les sels de rhodium par l'hydrogène sulfuré. Il est soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il se transforme en protosulfure, qui n'est décomposable qu'à une température très-élevée.

Arséniure de rhodium.

1753. Wollaston a obtenu un alliage fusible de rhodium et d'arsenic, qui donne, par le grillage à l'air et ensuite par réduction, un métal cassant.

PRINCIPAUX SELS DE RHODIUM.

On ne connaît bien que les sels de sesquioxyde de rhodium ; on les obtient en dissolvant l'oxyde de rhodium dans les acides ; comme cet oxyde retient toujours de la potasse, il est nécessaire de le laver préalablement avec de l'acide azotique faible. Ces sels cristallisent difficilement.

1754. **Azotate de rhodium.** — Sel incristallisable, dont la solution est rouge ; par évaporation, il laisse une masse gommeuse déliquescente.

1755. **Sulfates de rhodium.** — On obtient le sulfate de rhodium en dissolvant l'oxyde hydraté de rhodium dans l'acide sulfurique, ou bien encore en dissolvant l'alliage de rhodium et de plomb (1759) dans l'acide sulfurique concentré et chaud. On étend le liquide brun rougeâtre ainsi obtenu de beaucoup d'eau pour précipiter le sulfate de plomb, qui s'était dissous dans l'acide concentré ; on filtre et on évapore, ce qui donne une masse foncée de même couleur de sulfate incristallisable. La dissolution de ce sulfate est entièrement précipitée par l'acide sulfhydrique, mais il est très-difficile d'en précipiter complétement le rhodium par l'acide formique ; il vaut mieux employer la potasse en excès et l'alcool.

Le produit obtenu en chauffant au rouge du rhodium divisé avec du bisulfate de potasse est plus ou moins brun, suivant qu'il renferme plus ou moins de rhodium ; il est jaune quand il en contient peu ; il se dissout lentement dans l'eau avec cette dernière coloration. Dans cette opération, il s'est produit un sulfate double de potassium et de rhodium soluble et incristallisable. Mais il se produit en même temps un sulfate? en poudre jaune rougeâtre qui est insoluble dans l'eau régale et dans tous les acides ; c'est ce qui a rendu très-difficile la séparation du rhodium des autres métaux du platine, tels que l'iridium ou le platine ; mais on lève facilement cette difficulté en faisant bouillir pendant quelques instants ce sous-sulfate avec un petit volume d'une dissolution

concentrée de soude, qui le transforme en sesquioxyde hydraté, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique même étendu (H. Sainte-Claire-Deville et Debray).

Claus a obtenu un sulfate double anhydre, insoluble dans l'eau, en faisant bouillir pendant longtemps avec de l'acide sulfurique concentré les eaux mères du cyanure double de potassium et de rhodium. La matière reprise par l'eau a laissé un résidu cristallin jaune rougeâtre répondant à la formule

$$Rh^2O^3.3SO^3 + 3(KO,SO^3)$$

C'est probablement ce composé qui se fond dans l'attaque du rhodium par le bisulfate de potasse.

1756. **Combinaison du sulfite de rhodium et du sulfite de potasse.** — Lorsqu'on mélange une solution de rhodium avec un grand excès de sulfite acide de potasse, il se forme un sel cristallin jaunâtre qui devient blanc à la longue. Il est très-peu soluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique l'attaque après une longue ébullition en donnant du sesquichlorure de rhodium. Il ne s'altère pas à 220° ; sa formule est

$$3KO.SO^2 + Rh^2O^3,3SO^2 + 6HO$$

CARACTÈRES DES SELS DE RHODIUM.

(SELS DE SESQUIOXYDE.)

1757. Ces sels sont, en général, roses ; leurs dissolutions présentent les caractères suivants :

Potasse et soude. — A chaud, la dissolution rouge devient immédiatement jaune et il se forme un précipité jaune d'hydrate de sesquioxyde de rhodium, soluble dans la potasse concentrée. Dans ce cas, l'ébullition avec de l'alcool détermine la réduction lente du rhodium.

Ammoniaque. — Précipité jaune de sesquioxyde et formation d'une solution jaune de sel ammoniaco-rhodique (1758).

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Rien ; mais l'évaporation du chlorure avec le sel ammoniac donne des cristaux rouges de chlorure double.

Sulfate de protoxyde de fer. — Rien.

Acide formique. — Réduction du rhodium dans des liqueurs saturées par l'acétate d'ammoniaque. Cette réduction est lente ; la liqueur prend une teinte bleue qui disparaît difficilement.

Azotates de protoxyde de mercure, d'argent et de plomb. — Avec les dissolutions de sesquioxyde de rhodium, précipités roses de chlorures doubles (1750).

Sulfites alcalins. — Décoloration et formation d'un précipité blanc, peu soluble dans l'eau.

Acide sulfhydrique. — Précipité partiel brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun.

Les dissolutions de rhodium sont complétement précipitées par le zinc ; le précipité noir ainsi obtenu est soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud.

COMBINAISONS AMMONIACALES DU RHODIUM.

Le chlorure de rhodium, en se combinant avec 5 équivalents d'ammoniaque, donne un composé peu soluble, d'où l'on peut extraire un oxyde ammoniacal de rhodium ($Rh^2O^3,5AzH^3$), véritable base qui chasse l'ammoniaque de ses combinaisons et forme avec les acides des composés cristallisés pour la plupart.

1758. **Chlorure de rhodium ammoniacal** $Rh^2Cl^3,5AzH^3$. — On l'obtient en ajoutant un excès d'ammoniaque à une dissolution de chlorure de rhodium ; il se forme un précipité de sesquioxyde de rhodium et la liqueur devient peu à peu d'un jaune pâle ; l'évaporation laisse un résidu jaune clair, qu'on lave à l'eau froide pour enlever l'excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure ammoniacal peu soluble reste ; on le dissout dans l'ammoniaque et on évapore au bain-marie ; il se dépose alors en petits prismes rhomboïdaux droits, jaunes et transparents. Ce composé est insoluble dans l'alcool, mais il se dissout sans altération dans l'ammoniaque et dans la potasse ; la chaleur le décompose en donnant un résidu de rhodium métallique.

Mis en digestion avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, il se transforme en chlorure d'argent insoluble et oxyde de rhodium ammoniacal soluble. La solution jaune de cet oxyde est fortement alcaline ; son évaporation dans le vide donne une masse jaune non cristalline, que l'on a combinée avec les acides azotique, carbonique, sulfurique et oxalique. Le sulfate et l'oxalate sont cristallisés.

Alliages du rhodium.

1759. Le rhodium s'allie facilement avec tous les métaux. Lorsqu'on le fond avec un excès de zinc ou d'étain et que l'on reprend l'alliage par

l'acide chlorhydrique, il reste des alliages cristallisés. Celui de zinc éprouve quand on le chauffe même dans le vide, une véritable déflagration, évidemment due à un changement isomérique. Les alliages d'iridium et de ruthénium, obtenus avec le zinc de la même manière, possèdent cette même propriété, mais on ne la retrouve pas dans l'alliage correspondant du platine. L'alliage de zinc et de rhodium se dissout assez facilement dans l'eau régale avant sa déflagration.

Le rhodium fondu au rouge avec 5 à 6 fois son poids de plomb, laisse, lorsqu'on traite l'alliage par l'acide azotique étendu, une poudre cristalline noire, qui retient toujours une certaine quantité d'acide azotique. Cette matière déflagre vivement quand on la chauffe, en dégageant des vapeurs nitreuses et de l'azote ; il reste alors un alliage de rhodium et de plomb, partiellement oxydé. Cette poudre cristalline, avant sa déflagration, est soluble dans l'eau régale, et surtout dans l'acide sulfurique concentré et chaud, avec dégagement abondant d'acide sulfureux. Cette dernière propriété peut être utilisée pour la préparation du sulfate de rhodium (1755) ou pour l'extraction du rhodium des résidus qui le contiennent. (H[i] Sainte-Claire Deville et Debray.)

Extraction du rhodium.

1760. Les eaux mères du platine, d'où l'on a extrait ou non le palladium par le sulfate de fer, traitées par le fer donnent un précipité qui contient tous les métaux du platine et qui est particulièrement riche en rhodium. Il contient aussi beaucoup de silice, d'alumine, de sulfate de chaux et de fer, qu'on élimine facilement en fondant ce résidu avec son poids de plomb et deux fois son poids de litharge, et l'on obtient un culot qui contient, alliés au plomb, tous les métaux moins oxydables que lui. On attaque ce culot par l'acide azotique étendu qui dissout le plomb et le palladium (avec un peu de cuivre non oxydé par la litharge) et il reste un alliage très-divisé de platine, de rhodium et de plomb, mélangés d'iridium et de ruthénium en poudre cristalline. En chauffant cette matière vers 300° avec 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré, dans une capsule de platine, on dissout la plus grande partie du rhodium et du plomb. Quand le dégagement d'acide sulfureux a cessé, on laisse refroidir et l'on verse la dissolution acide de sulfate de rhodium dans une grande quantité d'eau. Le sulfate de plomb se précipite, on décante la liqueur que l'on évapore jusqu'à siccité pour chasser la plus grande partie de l'acide ; on reprend ensuite

par l'eau et l'on précipite l'oxyde de rhodium par un excès de soude ; on ajoute de l'alcool à la dissolution alcaline, et par une longue ébullition on obtient un précipité de rhodium métallique.

La partie insoluble dans l'acide sulfurique contient beaucoup de sulfate de rhodium insoluble, si l'on a trop fortement ou trop longtemps chauffé l'alliage avec l'acide sulfurique ; il faut alors décomposer le sous-sulfate avec un excès de soude et reprendre par l'acide chlorhydrique comme il a été dit plus haut (1755). Ce qui reste, après le traitement par l'acide sulfurique et par la soude, peut être considéré surtout comme un mélange de platine et d'iridium avec une petite quantité de rhodium et de ruthénium. On le refondra avec du plomb et de la litharge, et le culot sera traité par l'acide azotique, qui dissoudra le plomb, puis par l'eau régale pour séparer le platine et le rhodium de l'iridium et du ruthénium cristallisés qui y sont insolubles [1].

On peut encore, après avoir fondu le résidu avec du plomb et de la litharge, traiter la matière insoluble dans l'acide azotique comme un osmiure, soit par le bioxyde de barium soit par le chlore et le sel marin (1763). Ces dernières méthodes conviendraient surtout si le résidu précipité par le fer, contenait, comme il arrive quelquefois, de notables quantités d'osmiure d'iridium.

[1] Lorsqu'on reprend immédiatement par l'eau régale le résidu de l'attaque par l'acide sulfurique, on dissout un peu d'iridium qui était sans doute allié à du rhodium. C'est pour cela qu'il est préférable de le fondre d'abord avec du plomb, pour séparer complétement l'iridium du platine.

CHAPITRE XXIX

IRIDIUM, RUTHÉNIUM, ET OSMIUM

IRIDIUM Ir = 98.50.

Ce métal a été découvert en 1803 par S. Tennant, en même temps que l'osmium avec lequel il est combiné dans l'osmiure d'iridium. Cet osmiure reste mélangé aux diverses matières minérales que le lavage n'a pu séparer du minerai de platine. Pour en retirer l'osmium et l'iridium, il est d'abord essentiel de le séparer de toutes ces matières minérales et ensuite de le pulvériser pour le rendre plus facilement attaquable. Les procédés suivants dus à MM. H. Sainte Claire Deville et Debray permettent d'y arriver facilement.

1761. **Purification des osmiures.** — On fond le sable contenant l'osmiure[1] avec de la litharge, de l'acide borique (ou du verre) et du plomb pauvre dans un creuset de terre; on maintient au rouge pendant une demi-heure et après refroidissement on trouve un culot de plomb contenant tout l'osmiure, la silice a été dissoute par la litharge et forme un verre qui retient aussi toutes les autres matières minérales plus légères que le plomb.

On dissout le culot de plomb dans l'acide azotique étendu; il se dissout en même temps que ce métal, un peu de palladium; il reste un résidu d'osmiure mélangé à un peu de platine et de rhodium restés dans le résidu de la dissolution du platine; on enlève ces derniers métaux en traitant l'osmiure par l'eau régale.

1762. **Pulvérisation des osmiures.** — L'osmiure ainsi purifié se présente sous forme de lames ou de grains difficiles à attaquer et tellement durs, qu'ils pénètrent dans l'acier lorsqu'on essaie de le pulvériser dans le mortier d'Abich; on les désagrège très-facilement par le

[1] Ce sable contient 20 à 25 p. 100 d'osmiure.

moyen suivant. On mêle les osmiures avec huit ou dix fois leur poids de zinc pur dans un creuset de charbon de cornue contenu dans un creuset de terre que l'on fait chauffer d'abord au rouge sombre pendant une heure et que l'on chauffe ensuite au bon rouge jusqu'à volatilisation complète du zinc. Il reste dans le creuset une masse poreuse excessivement friable d'osmiure, mélangée seulement de quelques paillettes que l'on peut facilement séparer du reste par le tamisage.

Les deux métaux de l'osmiure se dissolvent en effet dans le zinc avec dégagement de chaleur, l'évaporation du zinc les laisse à un état de division extrême.

On peut encore diviser l'osmiure, même en grains très-gros, en le fondant au rouge vif avec deux fois son poids d'étain pur, dans un creuset de charbon de cornue, on chasse ensuite l'étain en chauffant le culot au rouge sombre dans un courant d'acide chlorhydrique. Cette dernière opération peut se faire dans un tube de verre réfractaire.

1763. **Préparation de l'iridium.** 1° *Procédé de M. Wöhler.* — On mêle l'osmiure d'iridium avec son poids de sel marin bien pulvérisé, on introduit le mélange dans un tube de verre large et long, et après l'avoir chauffé au rouge sombre on y fait passer un courant de chlore gazeux tant que ce gaz est absorbé par la masse chaude. Il se forme alors des chlorures doubles d'iridium, d'osmium et de sodium, et si le chlore est humide il se dégage en même temps beaucoup d'acide osmique qu'on peut recueillir dans un ballon refroidi adapté au tube. On traite ensuite le contenu du tube par l'eau, qui se colore en brun rougeâtre, et l'on distille la liqueur décantée après y avoir ajouté de l'acide azotique pour transformer le chlorure d'osmium en acide osmique. L'acide osmique se dégage et doit être recueilli dans une eau chargée d'ammoniaque. Lorsque la moitié du liquide a passé à la distillation, tout l'acide osmique est chassé, on arrête l'opération et l'on filtre. On ajoute alors à la liqueur un excès de carbonate de soude, ce qui détermine la production d'un précipité brun d'abord, mais qui devient bleu-noir quand on le fait bouillir. On évapore à siccité et on calcine légèrement. Ce résidu se compose de sesquioxyde d'iridium, de sel marin et d'un excès de carbonate de soude; on sépare ces deux dernières matières par un lavage à l'eau bouillante; il reste bien un peu de soude retenu par l'oxyde d'iridium, mais l'acide chlorhydrique étendu l'enlève facilement quand on réduit l'oxyde d'iridium par l'hydrogène.

Dans ce procédé, une grande partie de l'osmiure échappe à l'action du chlore, surtout s'il est en grains un peu gros; il est donc préférable

d'employer l'osmiure divisé; en outre, comme l'osmiure d'iridium contient du rhodium, un peu de platine et du ruthénium, on retrouve nécessairement ces métaux dans l'iridium ainsi préparé.

1764. 2° *Procédé de M. Frémy.* — On grille d'abord l'osmiure pour en retirer le plus possible l'osmium à l'état d'acide osmique et même de ruthénium qui se volatilise dans cette opération à l'état d'oxyde de ruthénium [1].

On chauffe ensuite le résidu du grillage dans des creusets de terre réfractaire, avec quatre parties de nitre. On reprend ensuite la masse par l'eau bouillante qui dissout l'osmiate de potasse, l'iridium reste à l'état d'iridiate insoluble. On le traite par l'eau régale, il se forme alors un chlorure double d'iridium et de potassium peu soluble qui se dépose par refroidissement en octaèdres réguliers d'un brun noirâtre. Le rhodium forme un sel correspondant soluble qui reste dans la liqueur (avec des chlorures de fer et de cuivre).

Si l'on chauffe le chlorure d'iridium et de potassium dans un courant d'hydrogène, on obtient de l'iridium qui contient le platine et le ruthénium de l'osmiure. Celui-ci n'est pas non plus intégralement attaqué dans ce procédé s'il n'est pas préalablement bien divisé.

1765. 3° *Procédé de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.* — On attaque l'osmiure divisé par cinq fois son poids de bioxyde de barium ou par trois fois son poids de bioxyde et une fois son poids d'azotate de baryte. Le mélange est chauffé dans un creuset de terre au rouge-cerise pendant une heure. On retire du creuset, après refroidissement, une matière noire friable, contenant de l'osmite de baryte et une combinaison de sesquioxyde d'iridium et de baryte qu'on réduit en poudre et que l'on distille dans une cornue avec de l'eau régale, pour en chasser tout l'osmium à l'état d'acide osmique. Celui-ci est recueilli dans un ballon refroidi où il se condense en même temps que l'eau et le mélange d'acides chlorhydrique et azotique qui distillent. Le liquide de la cornue est ensuite traité par un poids convenable d'acide sulfurique pour précipiter le poids de baryte employé, et on évapore la liqueur décantée; on reprend par un peu d'eau et l'on ajoute une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque qui précipite l'iridium et le platine a l'état de chlorures doubles insolubles

[1] La division de l'osmiure rend ce grillage bien plus facile, à ce point que certains osmiures contenant de 18 à 20 p. 100 d'osmium qui ne sont pas oxydables avant la division, perdent la presque totalité de leur osmium, s'ils sont bien divisés par le zinc. (H. Sainte-Claire Deville et Debray).

dans le sel ammoniac ; le rhodium, le cuivre et le fer restent dans l'eau mère à l'état de chlorures.

Le chlorure double d'iridium et d'ammoniaque, bien lavé avec du sel ammoniac jusqu'à ce que la couleur du rhodium ait disparu, est réduit par l'hydrogène ou le gaz de l'éclairage au rouge naissant ; le chlorhydrate d'ammoniaque est chassé et il reste une mousse d'iridium impur qu'il faut purifier.

L'osmiure bien divisé est intégralement attaqué par le bioxyde de baryum. Si la division est incomplète, de gros grains d'osmiure restent comme résidu insoluble dans l'attaque de l'osmiate de baryte par l'eau régale.

1766. **Purification de l'iridium.** — L'iridium impur obtenu par ces diverses méthodes est allié à du platine et à des petites quantités de rhodium et de ruthénium entraînés dans la précipitation. Pour le purifier on fond la mousse métallique d'iridium avec cinq ou six fois son poids de plomb dans un creuset de charbon de cornue ; on reprend le culot de plomb par l'acide azotique, et le résidu par l'eau régale qui dissout le platine et le rhodium alliés au plomb ; et il laisse l'iridium et le ruthénium qui ont cristallisé dans le plomb, sous forme de poudre cristalline très-pesante.

Pour séparer le ruthénium de l'iridium on chauffe la poudre cristalline d'iridium impur avec trois fois son poids de potasse à la chaux et une fois son poids de nitre, dans un creuset ou une bassine d'argent. le mélange est maintenu à une température voisine du rouge pendant deux heures environ; le ruthénium s'oxyde et passe à l'état de ruthéniate de potasse (Claus).

On fait digérer le mélange avec de l'eau distillée, le ruthéniate de potasse se dissout en colorant l'eau en jaune-brun, l'oxyde d'iridium reste à l'état de poudre noire insoluble qu'on lave par décantation avec de l'eau distillée, et quand la liqueur est incolore, avec du chlorhydrate d'ammoniaque pour enlever la potasse retenue par l'oxyde. On peut alors le réduire par l'hydrogène. Pour l'avoir bien exempt de ruthénium, il est nécessaire de répéter plusieurs fois l'attaque au nitre et à la potasse, jusqu'à ce que la matière reprise par l'eau ne donne plus de coloration jaune sensible. On s'assurera qu'il ne contient plus de rhodium en le fondant avec du bisulfate de potasse.

1767. **Propriétés.** — L'iridium obtenu par la réduction de son chlorure ressemble au platine divisé par son aspect et par la propriété de condenser les gaz. Mais il est bien plus difficile à fondre que le platine;

on n'y parvient dans le four en chaux, qu'à la condition d'employer de l'hydrogène et de l'oxygène bien purs et bien secs. C'est après le ruthénium et l'osmium le plus réfractaire de tous les métaux.

L'iridium fondu a pour densité 22,4 (Deville et Debray), c'est le plus dense des métaux du platine, il est extrêmement cassant, mais il est assez difficile à pulvériser parce qu'il est très-dur. L'eau régale est sans action sur lui, le bisulfate de potasse l'oxyde au rouge sans le dissoudre; il est également oxydé au contact de l'air à une température élevée; mais la meilleure manière de l'oxyder consiste à le fondre lorsqu'il est divisé avec du nitre et de la potasse; il donne alors une masse vert noirâtre qui se dissout en partie dans l'eau avec une couleur indigo lorsqu'il est pur; la majeure partie du métal reste à l'état d'oxyde noir-indigo. S'il contient du ruthénium on n'obtient pas de liqueur bleue, mais une couleur jaune-brun due à la dissolution du ruthéniate de potasse.

Le chlore l'attaque lentement au rouge naissant en donnant du sesquichlorure insoluble, le métal divisé augmente considérablement de volume. Le métal mélangé aux chlorures s'attaque beaucoup mieux par le chlore (procédé de M. Wöhler), et donne un bichlorure soluble. On peut encore faire rentrer facilement ce métal en dissolution, en le chauffant après l'avoir réduit en poudre fine avec cinq à six fois son poids de bioxyde de barium dans un creuset d'argent, et reprenant le mélange par l'eau régale (1765).

Oxydes d'iridium.

1768. **Bioxyde** $IrO^2,2HO$. — L'oxyde le plus stable et le plus facile à obtenir est le bioxyde. Il se produit toujours quand on précipite à chaud et au contact de l'air les divers chlorures d'iridium par la potasse. Il se dépose sous forme de précipité indigo volumineux qui retient toujours 2 à 3 p. 100 d'alcali, même après un lavage prolongé à l'eau bouillante. Il contient deux équivalents d'eau; chauffé dans un courant d'acide carbonique, il éprouve un phénomène d'incandescence, devient noir et anhydre, insoluble dans les acides, excepté dans l'acide chlorhydrique où il se dissout lentement en donnant une solution, d'abord indigo, puis verte et finalement rouge-brun de chlorure $IrCl^2$. (Claus).

La coupellation à une température très-élevée donne un iridite de plomb cristallisé PbO,IrO^2. (Deville et Debray.)

1769. **Sesquioxyde d'iridium.** — Il existe un hydrate de sesquioxyde d'iridium que l'on obtient lorsqu'on mélange une solution de l'un des sels doubles formés par le sesquioxyde d'iridium avec une petite quantité de potasse caustique et qu'on abandonne le mélange dans un vase bien bouché. Il se dépose un précipité jaunâtre tirant sur le vert olive. Il est extrêmement oxydable, et, en absorbant l'oxygène de l'air, il se transforme en oxyde bleu très-soluble dans un excès d'alcali.

En précipitant le sesquichlorure d'iridium par un grand excès de chaux, on obtient un dépôt jaune clair sale, qui devient bleuâtre à l'air et qui est une combinaison de sesquioxyde d'iridium et de chaux $3CaO,Ir^2O^3$. (Claus.)

La calcination de l'iridium avec le bioxyde de barium au rouge donne aussi une combinaison analogue du sesquioxyde, soluble dans l'acide chlorhydrique en donnant le chlorure vert d'iridium.

Chlorures d'iridium.

1770. **Sesquichlorure.** — On l'obtient en chauffant de l'iridium divisé dans le chlore; mais d'après Claus, cette réaction n'étant pas complète, il est plus simple d'opérer comme pour le rhodium, c'est-à-dire de chauffer un des sels doubles qu'il forme avec les chlorures alcalins avec de l'acide sulfurique concentré. En étendant d'eau la liqueur refroidie, il se sépare du sesquichlorure d'iridium vert olive, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus comme celui que l'on obtient par voie sèche.

On obtient le *sesquichlorure hydraté* $Ir^2Cl^3 + 8HO$, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans la solution chlorhydrique du bioxyde d'iridium, l'évaporation de la liqueur donne des cristaux de chlorure hydraté.

1771. **Combinaison du sesquichlorure d'iridium.** — En traitant par l'acide sulfureux, la dissolution du chlorure double ordinaire ($KCl,IrCl^2$) et en saturant par le carbonate de potasse, Claus a obtenu le composé $3KCl,Ir^2Cl^3 + 6HO$ en cristaux prismatiques éclatants d'un vert foncé.

On obtient de la même manière le sel de soude $3NaCl,Ir^2Cl^3 + 24HO$ en cristaux vert olive efflorescents et solubles dans l'alcool. Ce sel de soude, mélangé à une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, par évaporation, laisse déposer des prismes rhomboïdaux vert olive d'un sel $3AzH^4Cl,Ir^2Cl^3 + 3HO$.

On connaît également un chlorure double d'iridium et d'argent appartenant au même type.

1772. **Bichlorure d'iridium.** — On l'obtient en dissolvant dans l'eau régale un des oxydes de ce métal. La dissolution est d'un jaune rouge. Il forme avec les chlorures alcalins des combinaisons correspondantes à celles du platine ($RCl + IrCl^2$) qui cristallisent comme elles en octaèdres réguliers qui paraissent noirs quand ils sont un peu gros, mais dont la poussière est rouge. Ils sont solubles dans l'eau pure, surtout à chaud; mais ils sont complétement insolubles dans des solutions concentrées de chlorure de potassium ou d'ammonium.

Le chlorure d'iridium et de sodium cristallise avec six équivalents d'eau.

Cyanures d'iridium.

1773. L'iridium entre dans des cyanures doubles qui correspondent aux ferricyanures. On obtient le composé $Ir^2Cy^3,3KCy$, en chauffant, comme l'indique Wöhler, de l'iridium divisé avec du cyanure jaune desséché, ou mieux en suivant le procédé de Claus, qui consiste à fondre dans un creuset de porcelaine le chlorure $AzH^4Cl + IrCl^2$ avec une fois et demie son poids de cyanure de potassium. En reprenant par l'eau on obtient une solution de cyanure double, que l'on peut faire cristalliser en beaux prismes rhomboïdaux droits anhydres, très-solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

On connaît le cyanure double de barium $3BaCy + Ir^2Cy^3 + 18HO$ et l'acide iridiocyanhydrique $Ir^2Cy^6H^3$.

Sulfures d'iridium.

1774. — On ne connaît qu'un bisulfure d'iridium, que l'on obtient en fondant de l'iridium divisé avec du foie de soufre. La masse fondue cède à l'eau un sulfosel d'iridium d'où l'on peut précipiter le sulfure d'iridium par un acide; il en reste d'ailleurs une partie non dissoute.

Le sulfhydrate d'ammoniaque produit dans la dissolution du perchlorure d'iridium un précipité brun qui se dissout complétement dans un excès de sulfure. On le précipite de sa dissolution par l'acide chlorhydrique.

Ce sulfure est totalement décomposé au rouge vif.

1775. **Autres composés binaires.** — D'après Berzélius, on obtient un carbure d'iridium lorsqu'on chauffe un morceau d'iridium com-

pacte dans la flamme d'une lampe à alcool de manière à ce qu'il soit entouré par elle de toutes parts. L'arsenic, le phosphore ne se combinent pas à l'iridium comme ils le font avec le platine.

On n'a pas étudié l'action du silicium et du bore.

CARACTÈRES DES COMBINAISONS DE L'IRIDIUM.

Nous ne parlerons ici que des dissolutions de bichlorure, celles du sesquichlorure étant facilement ramenées à cet état par l'eau régale.

1776. *Potasse.* — L'action de la potasse sur la dissolution d'iridium est tout à fait caractéristique. Elle transforme le bichlorure en sesquichlorure avec production d'hypochlorite alcalin.

Ammoniaque. — Ajoutée en excès aux dissolutions de ce sel, elle les décolore immédiatement comme la potasse. La liqueur exposée à l'air se colore en bleu et laisse déposer un précipité bleu quand l'ammoniaque s'est évaporée.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge-brun, se dissolvant peu à peu dans la liqueur qui se décolore comme par la potasse et l'ammoniaque. En évaporant à siccité et reprenant par l'eau, il reste une poudre bleue.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité de chlorure double d'iridium et d'ammoniaque facile à reconnaître. Si la liqueur est étendue, il ne se produit rien d'abord, puis la liqueur se décolore sans prendre ultérieurement de teinte bleue.

Acide oxalique. — Décolore complétement au bout de quelque temps les dissolutions d'iridium.

Acide formique. — L'iridium est complétement précipité de ses liqueurs neutralisées par l'acétate d'ammoniaque, par une ébullition prolongée par l'acide formique.

Cyanure de mercure. — Ne précipite pas les dissolutions d'iridium.

Acide sulfureux. — Décolore les dissolutions étendues d'iridium.

Acide sulfhydrique. — Décolore d'abord les dissolutions neutres ou acides en donnant du sesquichlorure avec dépôt de soufre. Une action prolongée donne un dépôt de sulfure d'iridium.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipite le métal sous forme de poudre noire.

COMPOSÉS AMMONIACO-IRIDIQUES.

Ces composés rentrent dans quatre types bien distincts: le protochlorure d'iridium donne deux composés ($IrCl,AzH^3$) et ($IrCl,2AzH^3$) qui correspondent aux sels de Magnus et de Reiset; l'action de l'acide azotique sur le premier donne un oxyde correspondant à celui de Gros $(IrCl,2AzH^3)O$. Enfin l'action de l'ammoniaque sur le sesquichlorure d'iridium donne un composé $Ir^2Cl^3,5AzH^3$, analogue à celui que le sesquichlorure de rhodium donne dans les mêmes circonstances. C'est aussi le correspondant du chlorure roséocobaltique.

1777. **Protochlorure ammoniacal.** $IrCl,AzH^3$. — Skoblikoff l'obtient en transformant d'abord par la chaleur le bichlorure d'iridium en protochlorure et dissolvant le résidu brun dans du carbonate d'ammoniaque. On sature la dissolution par un léger excès d'acide chlorhydrique, il se forme alors un précipité grenu jaune insoluble dans l'eau bouillante qui correspond au sel de Magnus.

On n'a pas isolé la base de ce chlorure, mais on l'a transformée en sulfate soluble.

1778. **Protochlorure biammoniacal.** — S'obtient comme son correspondant du platine en faisant bouillir le précédent avec un excès d'ammoniaque. On connaît le phosphate et l'azotate correspondants. (Skoblikoff).

1779. **Sesquichlorure ammoniacal.** — $Ir^2Cl^3,5AzH^3$. Claus a obtenu ce composé en mélangeant une solution du chlorure $5AzH^4Cl,Ir^2Cl^3$ avec un excès d'ammoniaque et abandonnant, pendant plusieurs semaines, le mélange contenu dans des flacons bien bouchés, dans un endroit chaud. On neutralise par l'acide chlorhydrique et on reprend par de l'eau froide pour dissoudre le sel ammoniacal; il reste une poudre couleur de chair, cristalline, soluble dans l'eau bouillante et qui cristallise par refroidissement.

Claus, en décomposant ce sel par l'oxyde d'argent, a obtenu la base correspondante qui donne avec l'acide carbonique, l'acide azotique et l'acide sulfurique des sels roses ou couleur de chair, qui sont solubles dans l'eau et cristallisables.

1780. **Bichlorure ammoniacal.** — $IrCl^2,2AzH^3$. Le protochlorure ammoniacal $IrCl,AzH^3$ chauffé, avec de l'acide azotique concentré, donne une masse jaune cristalline d'azotate d'une base analogue à celle de Gros $(IrCl,2AzH^3)O.AzO^5$. Ce sel traité par l'acide chlorhydrique

donne le chlorure correspondant $(IrCl,2AzH^3)Cl$, sous forme de précipité violet peu soluble à froid. Ce sel ne cède que la moitié de son chlore à l'azotate d'argent en se transformant en azotate. (Skoblikoff).

ALLIAGES D'IRIDIUM.

1781. L'iridium s'allie au zinc et à l'étain avec dégagement de chaleur. Si l'on fond ce métal avec un grand excès de ces métaux, et qu'on traite ensuite la masse fondue par l'acide chlorhydrique ; il reste dans le cas de l'étain, de gros cristaux cubiques d'un alliage $IrSn^2$ inattaquable par l'eau régale. Avec le zinc, il reste des paillettes d'un alliage qui retient environ 13 p. 100 de zinc, et que l'eau régale attaque très-difficilement. Cet alliage devient incandescent quand on le chauffe, même dans un gaz inerte, et produit une légère déflagration (H. Sainte-Claire Deville et Debray).

On croyait autrefois que de petites quantités d'iridium suffisaient pour rendre le platine cassant, mais on peut au contraire obtenir des alliages malléables si on ne dépasse pas 30 p. 100 d'iridium (ou de rhodium). Les alliages qui contiennent de 10 à 15 p. 100 d'iridium, sont beaucoup plus durs que le platine pur, mais se travaillent à la forge et à la filière comme l'acier de meilleure qualité, dont ils ont d'ailleurs l'extrême élasticité. On peut donc facilement en façonner des vases qui résistent bien mieux que le platine pur à l'action de l'eau régale ou de l'acide sulfurique concentré. Le rhodium communique au platine des qualités analogues et peut être employé avec l'iridium à la confection d'alliages plus précieux que le platine pur.

RUTHÉNIUM Ru = 52.

Il a été découvert par Claus en 1846, et c'est à ce savant que l'on doit l'étude détaillée de la plupart des composés de ce métal qu'on avait confondus jusqu'alors avec ceux de l'iridium.

1782. **Préparation.** — L'iridium extrait de l'osmiure par les procédés décrits plus haut contient du ruthénium, parce que les chlorures doubles que ce métal forme avec les chlorures de potassium ou d'ammonium, sont peu solubles dans les solutions concentrées de ces chlorures. Pour séparer ces deux métaux, on chauffe, comme il a été dit plus haut, l'iridium impur avec trois fois son poids de potasse

caustique et une fois son poids d'azotate de potasse, dans un creuset ou dans une capsule d'argent; on obtient ainsi du ruthéniate de potasse que l'on dissout dans l'eau et l'on précipite à froid la dissolution jaune foncé de ce sel par l'alcool. Il se forme un précipité noir de bioxyde de ruthénium hydraté et l'on précipite à chaud du ruthénium métallique très-divisé. Claus précipitait l'oxyde de ruthénium (0000) en saturant le ruthéniate par l'acide azotique étendu.

L'oxyde de ruthénium, lavé à l'eau pure d'abord et ensuite avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, pour enlever la potasse qu'il retient, est réduit par l'hydrogène. On l'amène également à l'état métallique en le chauffant dans un creuset de charbon. Comme l'iridium est un peu soluble dans la grande quantité de nitre et de potasse, qu'on emploie pour attaquer l'iridium, il est nécessaire pour purifier le ruthénium de le redissoudre une seconde fois dans ce mélange, et de le transformer en acide hyperruthénique volatil, que l'on obtient en faisant bouillir sa solution alcaline avec de l'alcool.

1783. **Propriétés.** — Le ruthénium réduit par l'hydrogène est une poudre grise, ayant l'aspect de l'iridium obtenu dans les mêmes circonstances. Il est plus infusible que l'iridium et l'on ne peut en fondre que de petites quantités à la fois dans le creuset de chaux, même avec la flamme de l'hydrogène et de l'oxygène purs ; il se volatilise alors une quantité considérable d'oxyde de ruthénium (RuO^2), qui donne naissance à une épaisse fumée ; en même temps, il se répand une odeur extrêmement forte d'acide hyperruthénique RuO^4, qui est la même que celle de l'ozone. Il peut paraître singulier que l'ozone ou l'acide hyperruthénique prennent naissance dans une fusion qui s'opère à une température aussi élevée, lorsqu'ils se détruisent ordinairement à une température voisine de 100°, mais ce n'est pas le seul fait de ce genre; il faut remarquer en effet que de l'oxyde d'argent prend naissance quand on volatilise ce métal au chalumeau oxhydrique, quoique cet oxyde soit facilement réductible par la chaleur (H. Sainte Claire Deville et Debray).

Le ruthénium fondu est toujours recouvert d'une couche d'oxyde noir, si on le laisse refroidir dans une atmosphère oxydante; il roche comme le platine et il est cassant comme l'iridium. Sa densité varie de 11 à 11.4, elle est donc à peu près la moitié de celle de l'iridium dont l'équivalent est aussi sensiblement double de celui du ruthénium.

Le ruthenium est inattaquable par l'eau régale; il ne se dissout pas dans le bisulfate de potasse; mais il se dissout complétement dans le mélange de nitre et de potasse, en donnant du ruthéniate jaune de

potasse. Ces deux caractères le distinguent nettement du rhodium.

Le ruthénium très-divisé que l'on obtient en réduisant ses dissolutions par l'acide formique a les propriétés de l'iridium obtenu dans les mêmes circonstances.

Oxydes de ruthénium.

Il existe cinq oxydes du ruthénium, le protoxyde qui est peu connu, le sesquioxyde, le bioxyde, l'acide ruthénique, qui n'est connu qu'en combinaison avec les bases et l'acide hyperruthénique RuO^4.

1784. **Sesquioxyde de ruthénium.** — $Ru^2O^3,3HO$. On l'obtient en précipitant le sesquichlorure par un alcali, mais il retient comme le sesquioxyde d'iridium, 2 à 3 p. 100 d'alcali. Il se forme également : 1° quand on sature exactement la dissolution de ruthéniate de potasse par l'acide azotique ; et 2° quand on chauffe du sesquichlorure de ruthénium, en solution étendue.

C'est une poudre d'un beau noir, qui est peu soluble dans les alcalis et qui se dissout facilement dans les acides en donnant une liqueur orange. Il est réduit à froid par l'hydrogène.

1785. **Bioxyde de ruthénium.** — M. Frémy l'a obtenu dans le grillage de l'osmiure d'iridium en aiguilles violacées à reflets métalliques, qui ont la même forme que le rutile et le bioxyde d'étain (Cassitérite). C'est une matière très-dure dont la densité est égale à 7.2 (Deville et Debray). On l'obtient toujours cristallisé dans le grillage du ruthénium ou de ses oxydes. Il est complétement insoluble dans tous les acides.

Le bichlorure de ruthénium et de potassium, traité par une solution de potasse donne un précipité gélatineux brun-jaune de bioxyde hydraté, qui retient toujours un peu d'alcali. Il est soluble dans les acides et dans les alcalis. Chauffé à 300°, il perd son eau, et si on le chauffe davantage, il déflagre vivement, comme l'oxyde d'iridium, en émettant une fumée noire de bioxyde anhydre, par suite d'un changement isomérique.

1786. **Acide hyperruthénique.** RuO^4. — Il correspond à l'acide osmique par sa composition et sa volatilité, mais il n'est pas dangereux à respirer. Claus qui l'a découvert, l'a obtenu en faisant passer un courant de chlore dans une solution alcaline de ruthéniate de potasse. On introduit cette solution dans une cornue tubulée, dont le col s'engage dans un récipient muni d'un tube plongeant dans une dissolution de potasse. On fait passer un courant de chlore dans le liquide de la cornue.

que l'on fait bouillir quand la liqueur est saturée de chlore. L'acide hyperruthénique est entraîné par la vapeur d'eau, et se concrète en une masse cristalline jaune d'or dans le col de la cornue et dans le récipient. On le purifie en le fondant dans l'eau chaude, où il est très-peu soluble et on le dessèche complétement en le fondant de nouveau au contact d'un morceau de chlorure de calcium. L'acide hyperruthenique fond à 52°, il bout un peu au-dessus de 100°, mais il émet des vapeurs sensibles aux températures ordinaires. Il est dangereux de le distiller quand il est anhydre, car sa vapeur chauffée à 108° détone avec une extrême violence en donnant une épaisse fumée d'oxyde de ruthénium et une odeur d'ozone très-prononcée (Deville et Debray).

La lumière le décompose rapidement en oxyde noir et oxygène. Cette décomposition s'effectue même en tubes fermés, quoique d'une manière plus lente. C'est un oxydant énergique ; il enflamme l'alcool avec explosion. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans perdre son odeur. En ajoutant de l'alcool à la liqueur, on la transforme en sesquichlorure de ruthénium. La potasse dissout l'acide hyperruthenique en donnant une solution peu colorée d'abord, qui se transforme lentement en ruthéniate de potasse jaune-brun foncé. Une goutte d'alcool, ajoutée à la solution alcaline, produit instantanément la teinte jaune de rhuténiate en réduisant l'acide hyperruthénique et donne ensuite, s'il y a peu de ruthénium, le précipité noir d'oxyde.

Chlorures de ruthénium.

1787. **Protochlorure.** RuCl. — Le ruthénium chauffé au rouge sombre dans un courant de chlore sec, se transforme en une masse noire cristalline de protochlorure, insoluble dans l'eau et dans les acides. D'après Claus, l'attaque serait toujours lente et incomplète; cependant si l'on opère sur du ruthénium bien métallique (cristallisé dans le plomb), l'action est vive, il y a dégagement de lumière, et la matière augmente considérablement de volume (Deville et Debray).

Il se forme aussi un peu de sesquichlorure volatil.

Le protochlorure hydraté s'obtient en solution bleue lorsqu'on réduit le sesquichlorure par l'acide sulfhydrique; il se précipite en même temps un sulfure brun-noir RuS^2 et il se forme de l'acide chlorhydrique.

1788. **Sesquichlorure.** Ru^2Cl^5. — On l'obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le précipité de sesquioxyde, obtenu en décomposant le ruthéniate de potasse par un acide. On obtient ainsi une solution

orange, qu'on ne peut évaporer à sec sans la décomposer partiellement; cette décomposition avec formation de sesquioxyde se produit très-facilement avec des liqueurs étendues.

1789. **Chlorures doubles.** — Claus a étudié les sels doubles que le sesquichlorure forme avec les chlorures alcalins. Ils se rapprochent des sels de rhodium par leur composition.

Le *chlorure double de potassium* $2KCl + Ru^2Cl^3$, est une poudre cristalline brune teinte violacée, formée de cubes microscopiques, peu soluble dans l'eau froide beaucoup plus dans l'eau bouillante, et à peu près insoluble dans une solution concentrée de sel ammoniac.

La solution de ce sel, se décompose facilement à chaud en devenant noire; la coloration est très-sensible avec un dix-millième de ruthénium. D'après Claus c'est du sesquioxyde qui se précipite dans cette circonstance. Un excès d'acide chlorhydrique empêche la décomposition du sesquichlorure.

Le *chlorure double d'ammonium* $2AzH^4Cl + Ru^2Cl^3$ est plus soluble que le précédent, ceux de sodium et de barium sont déliquescents.

1790. **Bichlorure.** $RuCl^2$. — Le bichlorure n'est connu qu'en dissolution; on l'obtient en dissolvant le bioxyde hydraté dans l'acide chlorhydrique qui se colore en rouge-framboise; il est difficile de l'obtenir exempt de potassium. Comme les bichlorures correspondants de platine et d'iridium, il est soluble dans l'alcool, et forme comme eux des sels doubles avec les chlorures alcalins.

Le *chlorure double de potassium* $KCl + RuCl^2$ s'obtient en reprenant par un excès d'acide chlorhydrique, le ruthéniate de potasse, obtenu avec un grand excès d'azotate de potasse. On le purifie par cristallisation Il se forme également, quoique difficilement, quand on évapore le sesquichlorure double de potassium et de ruthénium dans l'eau régale fortement chargée d'acide azotique, comme le sel correspondant de palladium.

C'est le plus soluble des chlorures doubles des métaux du platine du type MCl,RCl^2; mais comme les autres composés de ce type il est peu soluble dans la solution concentrée de sel ammoniac. Sa dissolution est rose violacée. On l'obtient cristallisé en octaèdres réguliers.

Le *chlorure double d'ammonium* $AzH^4Cl + RuCl^2$ s'obtient en mélangeant les solutions des deux chlorures.

Cyanure de ruthénium.

1791. On obtient un cyanure double de ruthénium et de potassium 2KCy,RuCy en fondant le chlorure double de ruthénium et d'ammonium avec du cyanure de potassium. Il cristallise comme le ferrocyanure de potassium auquel il correspond par sa formule et par l'ensemble de ses propriétés (Claus).

En versant de l'acide chlorhydrique et de l'éther dans la solution de ce sel, on en précipite des lames blanches nacrées, d'acide rutheniocyanhydrique 2HCy,RuCy. Le même procédé appliqué au cyanoferrure donne l'acide ferrocyanhydrique.

Sulfures de ruthénium.

1792. M. Wöhler a découvert il a quelques années dans un minerai de platine de Bornéo, des petits cristaux octaèdriques, d'un noir métallique brillant de sulfure de ruthenium (*Laurite*), contenant 5 p. 100 d'osmium. Ce sulfure est inattaquable par l'eau régale et le bisulfate de potasse, mais le grillage le transforme en acide sulfureux et oxyde de ruthénium. Il se dégage en même temps un peu d'acide osmique. Sa densité est égale à 6,99.

On obtient un sulfure de ruthénium RuS^2, en même temps qu'une liqueur bleue, quand on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de chlorure de ruthénium. Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un sulfure noir insoluble dans un excès de réactif.

SELS DE RUTHÉNIUM.

On n'a décrit jusqu'ici qu'un sulfate de ruthénium et le sulfite double que donnent les autres métaux de platine.

1793. **Sulfate de bioxyde.** — Le sulfure de ruthénium RuS^2, traité par l'acide azotique, donne une solution orange qui, évaporée à sec, laisse une masse amorphe semblable à l'or mussif, mais très-déliquescente.

La solution de ce sel donne avec les alcalis un précipité gélatineux, brun jaunâtre d'hydrate ruthénique $RuO^2,5HO$; elle n'est pas bleuie par l'hydrogène sulfuré.

1794. **Sulfite double.** — Le chlorure $2KCl,Ru^2Cl^5$, chauffé avec un excès de bisulfite de potasse, donne une liqueur rouge foncé et un dépôt jaune Isabelle, qui correspond à la formule $(KO,SO^2 + RuO,SO^2)$.

CARACTÈRES DE LA SOLUTION DE SESQUIOXYDE DE RUTHÉNIUM.

1795. On la distingue des dissolutions des autres métaux par la facilité avec laquelle elle se décompose quand on la chauffe, en oxyde brun noirâtre et acide chlorhydrique. L'oxyde provenant de cette décomposition a une puissance tinctoriale tout à fait extraordinaire. Deux milligrammes peuvent rendre opaque vingt à trente grammes d'eau.

Potasse. — Précipité noir d'hydrate de sesquioxyde avec coloration verte de la liqueur.

Ammoniaque. — Précipitation incomplète du sesquioxyde hydraté à chaud ; à froid l'ammoniaque en excès ne donne pas de précipité (1796)

Carbonates alcalins. — Précipitation incomplète de sesquioxyde.

Acide formique. — Réduction du ruthénium, dans une liqueur acide saturée avec de l'acétate d'ammoniaque.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir et coloration bleue de la liqueur (1789).

Comme plusieurs de ces réactions peuvent être modifiées par la présence des autres métaux du platine, et qu'il n'est pas facile d'obtenir le sesquichlorure de ruthénium pur, il est plus simple de fondre quelques milligrammes de la combinaison que l'on veut essayer avec un peu de potasse et de salpêtre dans une cuiller d'argent. La matière reprise par l'eau donnera une solution jaune de ruthéniate, facile à reconnaître par l'action de l'alcool ou de l'acide azotique.

COMBINAISONS AMMONIACALES DU RUTHÉNIUM.

Ces combinaisons correspondent à celles que M. Reiset a découvertes dans la série du platine. Claus en a retiré deux oxydes, l'oxyde de ruthénammonium $(RuO,AzH^3)5HO$ et l'oxyde de ruthène diammonium $(RuO,2AzH^3)$, et il a étudié un certain nombre de sels de la base diammoniacale.

1796. **Chlorure diammoniacal de ruthénium.** — On l'obtient en ajoutant de l'ammoniaque à la solution du chlorure $AzH^4Cl,RuCl^2$; il ne se produit rien à froid, mais à chaud la solution devient jaune. On évapore à sec et on reprend par l'alcool faible qui dissout le sel ammoniac et laisse une poudre cristalline jaune de chlorure $RuCl,2AzH^3 + 3HO$; qu'on fait cristalliser, en petits prismes aplatis, jaune d'or, en laissant

refroidir leur solution chaude. Ils sont peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'alcool.

La dissolution de ce chlorure mise en digestion avec de l'oxyde d'argent donne l'oxyde ($RuO,2AzH^3$) qu'on ne peut dessécher sans décomposition. Il se transforme alors en perdant la moitié de son ammoniaque en oxyde hydraté de ruthenammonium (RuO,AzH^3) + 5HO qu'on peut obtenir par évaporation en écailles cristallines jaunes et déliquescentes.

La solution de l'oxyde ($RuO,2AzH^3$) est jaune, très-alcaline ; elle attire l'acide carbonique de l'air et neutralise complétement les acides; elle précipite les oxydes métalliques et chasse l'ammoniaque de ses dissolutions ; elle redissout l'alumine précipitée.

Le chloroplatinate, l'azotate, le carbonate et le sulfate sont cristallisés.

OSMIUM

Osmium Os = 99,5.

L'osmium tire son nom de l'odeur particulière qu'il répand quand on le grille en se transformant en acide osmique (ὀσμή odeur). On le retire des osmiures d'iridium en même temps que ce dernier métal.

1797. **Préparation de l'osmium.** — C'est toujours de l'acide osmique (1802), facile à séparer des autres composés formés par les métaux du platine que l'on retire l'osmium. Vauquelin réduisait par le zinc la solution chlorhydrique d'acide osmique ; Berzélius, l'acide osmique par l'hydrogène, M. Frémy le chlorure AzH^4Cl,OsO^2AzH^2 par le même agent ; mais l'osmium, ainsi préparé, est toujours sous forme de poudre noire ou de matière spongieuse, légère et très-altérable. On obtient facilement l'osmium compacte en saturant l'acide osmique provenant de l'attaque des osmiures par l'ammoniaque et faisant bouillir avec du sulfure d'ammonium. Il se forme du sulfure d'osmium qu'on chauffe dans un creuset de charbon de cornue à une haute température. La dessication du sulfure d'osmium est très-difficile, car il prend feu à la moindre élévation de température ; il vaut mieux l'introduire encore un peu humide (après l'avoir séché à l'air libre) dans le creuset de charbon où on le chauffe d'abord légèrement pour en chasser l'eau et l'excès de soufre (H. Deville et Debray).

1798. **Propriétés.** — L'osmium de Berzélius pesait de 7 à 10. Ce-

lui qui est obtenu en chauffant le sulfure, se présente en mousse compacte d'un bleu clair dont la densité est égale à 21,5. Il ne s'oxyde plus à la température ordinaire, mais seulement au rouge sombre. On peut agglomérer fortement l'osmium en le chauffant avec 5 ou 6 fois son poids de zinc, dans un creuset de charbon, doucement d'abord pour allier les deux métaux et fortement ensuite pour chasser tout le zinc. L'osmium se présente sous forme de masse caverneuse extrêmement dure, qui raye facilement le verre.

On peut aussi l'obtenir cristallisé en le fondant dans l'étain ou il est un peu soluble et reprenant le culot par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une poudre cristalline d'osmium très-dense et peu altérable.

On n'a pas fondu l'osmium, il se volatilise, sans fondre, à la température de fusion de l'iridium.

Oxydes d'osmium.

1799. Il existe cinq composés oxygénés de l'osmium ; ce sont : 1° le protoxyde, le sesquioxyde et le bioxyde qui correspondent aux chlorures d'osmium et qu'on peut préparer à l'état anhydre en chauffant doucement ces chlorures avec du carbonate de soude dans une atmosphère d'acide carbonique ; 2° l'acide osmieux que l'on ne connaît qu'à l'état d'osmite et l'acide osmique OsO^4 qui correspond à l'acide hyperruthénique et que sa grande volatilité permet de séparer facilement des autres oxydes de la famille de platine autres que l'acide du ruthénium.

La précipitation des osmites par l'acide azotique étendu donne du bioxyde d'osmium hydraté $OsO^2,2HO$ sous forme de matière noire gélatineuse, en même temps que l'acide osmique.

Osmites.

Ils ont été découverts par M. Frémy.

1800. **Osmite de potasse.** $KO,OsO^3,2HO$. — Lorsqu'on verse quelques gouttes d'alcool dans la dissolution d'osmiate de potasse, il se précipite une poudre rose cristalline d'osmite de potasse ; ce sel se dépose en cristaux octaédriques volumineux d'un mélange d'osmiate et d'azotite de potasse par suite de l'oxydation de l'azotite aux dépens de l'acide osmique.

L'osmite de potasse est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, inaltérable dans l'air sec ; mais en dissolution, il se transforme sous l'influence de l'air en osmiate de potasse.

Le chlore et tous les acides faibles le dédoublent en acide osmique volatil et bioxyde d'osmium.

Les sulfites alcalins produisent, dans la solution, un précipité jaune cristallin d'un corps peu étudié qui est sans doute un sulfite double analogue à ceux que donnent les dissolutions de platine quand on les traite par les sulfites.

Le chlorhydrate d'ammoniaque décompose à froid l'osmite de potasse et forme un sel jaune peu soluble dans l'eau qui, d'après M. Frémy, serait une combinaison d'osmiamide (OsO^2AzH^2) et de chlorhydrate d'ammoniaque, ou, d'après MM. Gibbs et Genth, un chlorure d'une base ammoniacale ($OsO^2,2AzH^3$) capable de former, avec le chlorure de platine un sel double et d'autres sels bien définis par double décomposition avec les sels d'argent.

L'hydrogène réduit facilement le chlorure jaune de M. Frémy et laisse un résidu d'osmium métallique très-divisé.

1801. **Osmite de soude.** — Sel rose plus difficilement cristallisable que le sel de potasse. Les osmites métalliques sont insolubles; ils sont peu connus. Il n'existe pas d'osmite d'ammoniaque.

Acide osmique OsO^4.

1802. **Préparation et propriétés.** — Le grillage des osmiures riches en osmium, dans l'oxygène à haute température, donne de beaux cristaux d'acide osmique; mais il vaut mieux griller l'osmium compacte du sulfure dans un tube de verre présentant plusieurs ampoules. Le métal chauffé au rouge sombre dans un courant d'oxygène, se transforme complétement en acide osmique très-volatil, qui se condense dans les ampoules froides, partie en un liquide dense très-réfringent, se concrétant à 40° en une masse cristalline incolore, partie en belles aiguilles flexibles d'acide osmique.

L'acide osmique se volatilise vers 100° et se réduit en une vapeur incolore dont la densité est 8,9 (H. Sainte-Claire Deville et Debray). Il émet à la température ordinaire des vapeurs odorantes, âcres et pénétrantes très-dangereuses à respirer. Elles agissent vivement sur les yeux comme le perchlorure de phosphore, et en se réduisant dans les voies respiratoires, elles y provoquent des troubles très-graves; l'intoxication par l'acide osmique est aussi accompagnée d'affections plus ou moins graves de la peau (dartres, etc.); il faut donc manier ce corps avec les plus grandes précautions. L'acide sulfhydrique est, jusqu'à un certain point, un antidote de l'acide osmique.

L'acide osmique est assez soluble dans l'eau quoiqu'il s'y dissolve avec une grande lenteur, l'alcool et l'éther le dissolvent en plus grande quantité, mais ne tardent pas à le réduire à l'état d'osmium métallique. C'est ce qui se produit avec un grand nombre de matières organiques; il tache la peau en noir, et se trouve partiellement réduit par le tannin qui le fait passer par des teintes bleues et pourpres d'une grande richesse[1].

Beaucoup de métaux (fer, zinc, cuivre, mercure) réduisent les solutions d'acide osmique; le mercure réduit l'acide anhydre et en se dissolvant le métal devient capable d'étamer le verre. C'est ce qui arrive quand on ouvre les ballons à densité de vapeur de l'acide osmique sur la cuve à mercure.

L'ammoniaque en excès décompose l'acide osmique en donnant une combinaison ammoniacale, l'acide osman-osmique de Fritsche et Struve, de l'azote et de l'eau (1810). La potasse dissout l'acide osmique et donne des dissolutions rouges d'osmites avec dégagement d'oxygène, si l'on n'opère pas en présence d'une matière organique.

Chlorures d'osmium.

1803. **Protochlorure** $OsCl$. — D'après Claus, l'action du chlore bien desséché sur l'osmium métallique donne un sublimé noir de protochlorure, en même temps qu'un peu de bichlorure rouge plus volatil qui se condense plus loin du métal. Le protochlorure se dissout dans l'eau en la colorant en bleu violet; cette solution s'oxyde au contact de l'air, passe au vert, puis au pourpre et enfin se décolore en donnant de l'acide osmique, un mélange d'oxyde d'osmium et de l'acide chlorhydrique. La présence du chlorure de potassium lui donne de la stabilité.

1804. **Sesquichlorure** Os^2Cl^3. — En réduisant par l'acide sulfhydrique une solution fortement chlorhydrique d'acide osmique, il se forme une liqueur rose colorée par le sesquichlorure. Si on l'évapore avec du sel ammoniac elle donne des cristaux d'un chlorure double $2(AzH^4Cl,+Os^2Cl^3$ (Claus). M. Jacobi a obtenu un autre chlorure double $3KCl,Os^2Cl^3+6HO$ en beaux cristaux rouges foncés, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, en traitant l'osman-osmiate de potasse (1810) par l'acide chlorhydrique. Ces sels sont peu stables comme la solution du sesquichlorure.

[1] Les naturalistes emploient la solution d'acide osmique au centième pour étudier le système nerveux des animaux inférieurs. La substance des nerfs noircit en réduisant l'acide étendu que les autres tissus altèrent peu.

1805. **Bichlorure** $OsCl^2$. — Sublimé rouge de minium, cristallin très-fusible et déliquescent qui prend naissance dans l'action du chlore sur l'osmium métallique. Il forme avec les chlorures alcalins des composés correspondants à ceux du platine et de l'iridium.

Cyanure d'osmium.

1806. On connaît un osmiocyanure de potassium $2K,OsCy^3,3HO$ qui correspond au ferrocyanure de potassium par la plupart de ses propriétés. La manière la plus simple de l'obtenir consiste à dissoudre l'osmite de potasse dans une solution de cyanure de potassium. On évapore la solution et on chauffe le résidu sans le fondre dans un creuset de porcelaine. Quand la masse est devenue blanche, on la reprend par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser. Il cristallise en lamelles jaunes comme le ferrocyanure.

M. Martius a préparé les osmiocyanures de barium, de fer et l'osmiocyanure double de potassium et de barium $KBa(OsCy^3)+3HO$. Il a isolé l'acide osmiocyanhydrique $H^2(OsCy^3)$, en traitant à froid une solution saturée du sel de potasse par son volume d'acide chlorhydrique fumant, il se dépose des lamelles blanches, qu'on lave à l'acide chlorhydrique concentré et qu'on fait ensuite cristalliser dans l'alcool, en y ajoutant une couche d'éther dans lequel ils sont insolubles. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, mais leur dissolution laisse précipiter du cyanure d'osmium d'une couleur violette. On obtient le même cyanure violet quand on fait chauffer l'osmiocyanure de potassium avec de l'acide chlorhydrique.

Sulfures d'osmium.

1807. Lorsqu'on fait passer de la vapeur de soufre sur de l'osmium chauffé au rouge sombre, la combinaison des deux corps se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. Mais ce sulfure est complétement décomposé par la chaleur à une température plus élevée.

Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide osmique, la liqueur prend une teinte d'un brun noirâtre et ne s'éclaircit que lorsqu'on l'acidule, l'osmium est alors précipité en totalité, dans une liqueur incolore à l'état de sulfure OsS^4, qu'on doit sécher à l'air sec, parce qu'il est très-inflammable à chaud Ce sulfure est noir quand il est desséché. Chauffé à l'abri du contact de l'air dans une cornue de verre, il abandonne du soufre et à une cer-

taine température, il éprouve une véritable déflagration sans qu'il y ait cependant dégagement d'aucun gaz. Il a donc éprouvé un changement allotropique. Le sulfure d'osmium déflagré a l'aspect métallique, il correspond à la formule Os^2S^3 d'après Berzélius.

Le sulfure d'osmium que l'on obtient en saturant l'acide osmique par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque et faisant bouillir la liqueur est le sulfure OsS^4.

L'osmium s'unit aussi au phosphore avec dégagement de chaleur.

SELS D'OSMIUM.

Les seuls sels bien caractérisés sont les sulfites de protoxyde qui ont été étudiés par Claus. Les sels doubles correspondent aux composés de l'iridium.

1808. **Sulfite d'osmium.** — Quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une solution aqueuse d'acide osmique, celle-ci se colore d'abord en jaune, puis en pourpre et enfin en indigo foncé. Si l'on ajoute à la dissolution chaude du sulfate ou du carbonate de soude, il se forme un précipité oxydable et difficile à laver, mais qui donne, lorsqu'il est sec, une poudre bleue inaltérable à l'air. Ce sulfite sec ne se dissout plus dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégager d'acide sulfureux. Le sulfite d'osmium est comme tous les sulfites des métaux du platine, une combinaison particulièrement stable, que les alcalis ou les acides n'altèrent qu'avec difficulté.

Ce sulfite entre dans deux combinaisons : la première est un sulfite double $3(KO,SO^2)+(OsO,2SO^2)+5HO$ qui se dépose sous forme de poudre blanche, lorsqu'on chauffe une solution de sesquichlorure d'osmium et de potassium avec de l'acide sulfureux; la seconde est une combinaison de sulfite et de chlorure de potassium $3KCl+OsO,2SO^2$, qu'on obtient en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le sel précédent. C'est un sel cristallin d'un brun rouge, très-soluble.

CARACTÈRES DES COMPOSÉS D'OSMIUM.

1809. Le caractère le plus saillant de ces composés est le suivant: chauffés avec de l'acide azotique, ils dégagent de l'acide osmique, facilement reconnaissable à son odeur. Il en est de même lorsqu'on les calcine à l'air.

Berzélius a montré que l'on pouvait facilement reconnaître l'osmium

uni même à l'iridium, en chauffant la matière à essayer sur le bord de la flamme d'une lampe à esprit de vin, l'osmium qui se volatilise à l'état d'acide osmique donne à la flamme un grand éclat et une coloration blanche particulière. Si, après que cet éclat a cessé, on enfonce l'iridium dans la flamme pour le réduire et qu'on le ramène ensuite sur les bords, l'éclat recommence tant qu'il reste de l'osmium. L'expérience se fait en plaçant la matière dans une petite cuiller en platine.

COMPOSÉS AZOTÉS DE L'OSMIUM.

On connaît deux espèces de composés azotés de l'osmium. L'acide osman-osmique de Fritsche et Struve, et la base ammoniacale ($OsO^2,2AzH^3$), dont M. Frémy a découvert le chlorure (1800). Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit de ce dernier composé.

1810. **Acide osman-osmique.** — Quand on ajoute de l'ammoniaque à la solution d'acide osmique dans la potasse en excès. il se dépose par évaporation des cristaux octaédriques jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et insolubles dans l'éther, qui ont pour formule Os^2AzO^5K. On peut le considérer, comme le sel d'un acide Os^2AzO^4,HO (qu'on n'a pas nettement isolé jusqu'ici), car on peut remplacer le potassium par beaucoup d'autres métaux. Tous les composés que l'on obtient ainsi sont jaunes, bien cristallisés; ils détonent tous quand on les porte à une température inférieure à 200°. Le sel d'argent Os^2AzO^4,AgO, détone même à 80°.

Osmiure d'iridium.

1811. **Composition.** — Il n'existe pas d'alliage d'osmium et d'iridium en proportions bien définies; l'osmiure d'iridium se rencontre surtout sous deux formes bien différentes, soit en petites lamelles en grains aplatis, d'un éclat métallique et d'un blanc d'étain, présentant quelquefois la forme d'un prisme hexagonal avec des modifications sur les arêtes de la base, soit en petites pépites caverneuses, remplies de fer oxydulé ou chromé que l'on en sépare avec la plus grande difficulté. Cette dernière variété est très-commune dans le minerai de l'Oural. L'osmiure en lamelles minces donne facilement de l'acide osmique par le grillage, mais il contient aussi beaucoup de ruthénium; l'osmiure en gros grains contient beaucoup moins d'osmium; pour manifester la présence de ce corps, il faut les chauffer avec du nitre et de la potasse qui les attaque superficiellement.

Les osmiures les plus riches en osmium se rapprochent beaucoup de la formule

$$(OsRu)\ (IrRh)$$

en supposant que le ruthénium et l'osmium soient isomorphes; les autres rentrent dans la formule

$$(Os)\ 3(Ir + Rh)$$

G. Rose admet même l'isomorphisme de tous les métaux du platine, ce qui expliquerait la variation de leur composition et celle de leur densité (de 16 à 21).

Nous donnons un tableau représentant la composition de quelques osmiures.

	COLOMBIE		CALIFORNIE	AUSTRALIE	BORNÉO	RUSSIE	
Iridium.	70.40	57.80	53.50	58.15	58.27	77.20	43.28
Rhodium.	12.30	0.63	2.60	2.60	2.64	0.50	5.73
Platine.	0.10	»	»	»	»	1.10	0.62
Ruthénium. . . .	0.00	6.[illegible]0	0.50	5.22	»	0.20	8.49
Osmium.	17.02	35.10	43.40	33.46	38.94	21.00	40.11
Cuivre.	»	0.06	»	0.13	»	»	0.78
Fer.	»	0.10	»	»	»	»	0.99
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

1812. **Analyse.** — L'analyse complète des osmiures peut se faire par le procédé qui a été indiqué au paragraphe (1765) pour la préparation de l'iridium. L'osmiure divisé par le zinc est attaqué par le bioxyde de barium et repris ensuite par l'eau régale pour chasser l'acide osmique, que l'on peut transformer en sulfure d'osmium et doser ensuite à l'état d'osmium en chauffant fortement ce sulfure dans un creuset de charbon; mais ordinairement on dose l'osmium par différence. L'osmium chassé, on précipite la baryte par l'acide sulfurique et ensuite l'iridium par une solution concentrée de sel ammoniac, on lave le précipité avec cette solution étendue d'un peu d'eau jusqu'au moment où l'eau de lavage n'est plus colorée en rose par le rhodium. La calcination du précipité de chloroiridiate donne l'iridium impur, contenant le platine et le ruthénium de l'osmiure. On en sépare le platine par le plomb, dans lequel l'iridium et le ruthénium cristallisent. Ce dernier mélange est traité par le nitre et la potasse, à plusieurs reprises, pour enlever le ruthénium comme il a été dit plus haut.

L'eau mère d'où l'on a précipité le platine iridié contient beaucoup

de sel ammoniac, que l'on détruit en la faisant bouillir avec un grand excès d'acide azotique, dans un grand vase recouvert d'un entonnoir. La liqueur réduite à un petit volume est introduite dans un creuset de porcelaine tarée et évaporée à sec, mouillée avec du sulfhydrate d'ammoniaque, saupoudrée de soufre et calcinée dans un creuset de charbon de cornue. Le rhodium passe à l'état métallique ; on le sépare des sulfures de fer et de cuivre par l'action de l'acide chlorhydrique et nitrique ; et on le chauffe dans un courant d'hydrogène pour être bien certain que la désulfuration est complète. Le fer et le cuivre se dosent par les procédés ordinaires.

CHAPITRE XXX

RECHERCHE DE LA BASE D'UN SEL DONNÉ

1813. **Marche générale.** — Dans cette recherche, on s'appuie principalement sur les propriétés des sulfures métalliques, qu'on peut diviser en quatre groupes bien distincts, qui comprennent : 1° les sulfures acides (c'est-à-dire solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque), insolubles dans l'eau et dans les acides étendus ; 2° Les sulfures neutres (c'est-à-dire insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque), insolubles dans les acides étendus ; 3° les sulfures neutres, solubles dans les acides étendus; 4° les sulfures solubles dans l'eau. On reconnaît facilement qu'un métal donne un sulfure appartenant à l'un de ces groupes, en procédant de la manière suivante :

On acidule la liqueur primitive, et on y verse de l'hydrogène sulfuré.	Il y a un précipité[1]. Le précipité, *lavé*, est traité par le sulfhydrate d'ammoniaque.	Il se dissout.	1er GROUPE.
		Il ne se dissout pas.	2e GROUPE.
	Il n'y a pas de précipité. On traite la liqueur primitive neutralisée (s'il est nécessaire) par le sulfhydrate d'ammoniaque.	Il y a précipité.	3e GROUPE.
		Il n'y a pas de précipité.	4e GROUPE.

1814. **Remarque.** — Comme l'acide chlorhydrique est sans action sur l'hydrogène sulfuré, on l'emploie de préférence à tout autre acide; de plus, on a l'avantage de précipiter immédiatement les sels d'argent,

[1] Les sels de sexquioxyde de fer, traités par l'acide sulfhydrique, donnent un précipité blanc de soufre, qu'on ne peut confondre avec les précipités de sulfure; ils sont alors ramenés à l'état de sels de protoxyde Dans ce cas, on essayera la liqueur avec les réactifs des sels de fer.

[2] Le sulfhydrate réagit sur l'oxyde, par son acide sulfhydrique, pour donner un sulfure soluble ou insoluble dans l'eau, et par son ammoniaque, qui sature l'acide et conserve la neutralité de la liqueur.

de sous-oxyde de mercure, et même ceux de plomb. Ces trois précipités sont blancs, mais ils sont faciles à distinguer aux caractères suivants :

- Le chlorure se dissout (surtout à chaud) dans une grande quantité d'eau. . . SEL DE PLOMB.
- Le chlorure ne se dissout pas. On ajoute de l'ammoniaque. . . . . .
  - Le précipité se dissout.. . . . . SEL D'ARGENT.
  - Le précipité noircit.. . . . . SEL DE SOUS-OXYDE DE MERCURE.

Les sels d'argent et d'oxyde de mercure sont donc immédiatement reconnus ; mais l'acide chlorhydrique ne produisant pas de précipité dans les dissolutions étendues des sels de plomb, ces sels peuvent échapper à ce premier essai ; on les reconnaîtra facilement dans la marche subséquente, indiquée dans quatre tableaux correspondants aux quatre groupes de sulfures.

PREMIER GROUPE.

Le sulfure est

- noir. . . . . .
  - La liqueur primitive jaune donne par le protosulfate de fer un précipité d'or métallique.. . . . . SELS D'OR.
  - La liqueur primitive jaune ne donne pas de précipité par le sulfate de fer, mais elle donne un précipité jaune par le sel ammoniac.. . . . . SELS DE PLATINE.
- jaune. ou orangé. On grille le sulfure dans un tube ouvert ; on obtient un oxyde. . . .
  - volatil.. . . . . ANTIMOINE OU ARSENIC[1].
  - fixe. . . . . SELS D'ÉTAIN (SnO^2).
- brun-marron. . . . . SELS DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

DEUXIÈME GROUPE.

Le sulfure est

- noir. . . . . .
  - insoluble dans l'acide azotique étendu. . . . . SELS D'OXYDE DE MERCURE.
  - soluble. On ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur primitive. . . . .
    - Il se produit un précipité blanc. SELS DE PLOMB.
    - Il ne se produit pas de précipité. On ajoute de l'ammoniaque.
      - Il se produit un précipité blanc. SELS DE BISMUTH
      - Il se produit un précipité soluble dans l'ammoniaque, qui colore la liqueur en bleu céleste.. . SELS DE CUIVRE.
- jaune.. . . . . SELS DE CADMIUM.

[1] Les dissolutions d'arsenic donnent un précipité par l'hydrogène sulfuré ; on trouvera donc ce métalloïde en même temps que l'antimoine, en suivant la marche indiquée, mais on distinguera facilement ces deux corps l'un de l'autre (198).

[2] On utilise ici la propriété des protoxydes de ce groupe, de ne pas précipiter par l'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux ; les sesquioxydes, au contraire, sont précipités même dans ces conditions.

TROISIÈME GROUPE.

- On fait bouillir la liqueur avec de l'acide azotique, pour peroxyder le fer, puis on ajoute AzH^3,HCl et AzH^3 à chaud[2]..
  - Il se produit un précipité. . . .
    - coul. de rouille. SELS DE SESQUIOXYDE DE FER[3].
    - blanc. . . . . SELS D'ALUMINE.
    - verdâtre. . . . SELS DE CHROME[4].
  - Il n'y a pas de précipité; le sulfure obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque était. . . . . .
    - noir. . . . . SELS DE NICKEL OU DE COBALT.
    - couleur de chair SELS DE MANGANÈSE.
    - blanc. . . . . SELS DE ZINC.

QUATRIÈME GROUPE.

- On ajoute à la liqueur du carbonate d'ammoniaque et l'on fait bouillir.
  - Il y a précipité. On redissout dans HCl et l'on ajoute de nouveau du carbonate d'ammoniaque. . . . .
    - Pas de précipité. . . . . SELS DE MAGNÉSIE
    - Précipité. Ou ajoute de l'acide sulfurique très-étendu. . . . .
      - Précipité insoluble dans tous les réactifs. . . . . SELS DE BARYTE.
      - Pas de précipité ou précipité soluble dans un excès d'eau. . . SELS DE CHAUX OU DE STRONTIANE.
  - Pas de précip. On fait bouillir la liqueur primitive avec de la potasse.
    - Il se dégage de l'ammoniaque. . . SELS AMMONIACAUX.
    - Il ne se dégage rien; la liqueur primitive, traitée par le chlorure de platine.
      - donne un précip. SELS DE POTASSE,
      - ne donne rien. . SELS DE SOUDE.

Remarque générale. — On ne doit considérer le résultat auquel on arrive en suivant ce tableau comme définitif qu'après l'avoir vérifié par l'ensemble des réactifs indiqués à propos des sels de chaque métal.

1815. **Mélanges des sels.** — Il est possible d'appliquer ces tableaux à la recherche des diverses bases contenues dans un mélange salin; nous en donnerons seulement un exemple, notre but n'étant pas d'exposer les procédés de l'analyse chimique. Supposons que l'on veuille déterminer la nature des métaux contenus dans le sulfate de zinc de Goslar (844). On le dissout dans l'eau et, après y avoir ajouté quelques

[3] Le fer pouvait être dans la liqueur primitive, à l'état de protoxyde; on s'en assurera au moyen des cyanures (870).

[4] Une liqueur acide contenant du phosphate de chaux donne un précipité comme l'alumine. Mais le phosphate de chaux est insoluble dans la potasse, et donne avec le molybdate acide d'ammoniaque un précipité jaune caractéristique (1393). On peut encore reconnaître ce sel en le dissolvant dans l'acide acétique et précipitant la chaux par l'acide oxalique.

gouttes d'acide chlorhydrique, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On obtient un précipité noir, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque; ce précipité, lavé et dissous dans l'acide azotique, donnera une liqueur bleue d'azotate de cuivre. Le sel contenait donc un peu de cuivre. On fait bouillir la liqueur filtrée pour chasser l'acide sulfhydrique, puis on y ajoute de l'acide azotique, pour peroxyder le fer; en versant de l'ammoniaque, on obtient un précipité couleur de rouille, c'est du sesquioxyde de fer, qu'on recueille dans un filtre; en ajoutant à la liqueur filtrée du sulfhydrate d'ammoniaque, on produit un précipité blanc de sulfure de zinc; en filtrant de nouveau, on obtient un liquide contenant beaucoup de sels ammoniacaux; en y ajoutant du carbonate d'ammoniaque, on ne pourrait précipiter la magnésie, mais on décélera la présence de cette dernière base au moyen du phosphate de soude (1020). Nous ne supposons pas que la matière primitive contienne du plomb, de la baryte ou de la chaux; les sulfates de ces bases, étant ou insolubles ou peu solubles, ne peuvent exister dans le sulfate de zinc du commerce.

1816. **Analyse spectrale.** — L'analyse des sels alcalins et alcalino-terreux est bien plus délicate, surtout quand on a des mélanges ; il devient alors très-difficile de séparer complétement la chaux de la strontiane, d'une part, la potasse de la soude, de l'autre. Pour les deux premières bases, on utilise la propriété que possède l'alcool de dissoudre l'azotate de chaux sans dissoudre celui de strontiane. On transformera donc les carbonates en azotates, et l'on traitera par l'alcool; pour les alcalis, on ne possède que le chlorure de platine, qui ne conduit qu'à des séparations incomplètes. Mais si ces métaux sont difficiles à séparer, il devient extrêmement simple de reconnaître leur présence dans des mélanges, au moyen d'une méthode optique singulièrement perfectionnée par MM. Bunsen et Kirchhoff. Cette méthode, désignée sous le nom d'*analyse spectrale*, repose sur le fait suivant : Les sels alcalins, et notamment les chlorures, communiquent à la flamme peu éclairante du gaz brûlant avec un excès d'air, une coloration particulière ; jaune pour le sodium; rouge de diverses nuances pour la potasse, la lithine, la strontiane, et verte pour la baryte. Avec un peu d'habitude, chaque sel isolé peut être ainsi reconnu, à la coloration particulière qu'il produit; mais ce caractère ne peut plus servir dans le cas des mélanges, car les couleurs des diverses flammes se masquent mutuellement. En examinant à travers un prisme une flamme colorée par un sel unique, on voit qu'elle se compose d'une série de lumières diversement réfrin-

gentes, qui se séparent en traversant le prisme et donnent, dans un appareil convenablement disposé, un spectre composé seulement d'une série de bandes brillantes, toujours placées de la même manière, quelle que soit la nature de la flamme ou celle de l'acide ou des métalloïdes du corps employé. Ainsi le sodium est caractérisé dans tous ses composés par une double raie jaune, le lithium par une belle raie d'un rouge vif et par une autre raie brune, le potassium par une raie rouge plus extrême que celle du lithium, et par une raie violette située à l'autre extrémité du spectre solaire. Si l'on avait un mélange de ces trois substances, le spectre de la flamme colorée contiendrait les trois séries de raies brillantes qui caractérisent chaque métal, dans la position qu'ils occupent lorsqu'ils sont seuls. Le problème de l'analyse est donc ainsi ramené à une détermination de la position des raies des métaux alcalins et alcalino-terreux.

En étudiant ainsi les alcalis retirés de certaines eaux ou de quelques minéraux, MM. Bunsen et Kirchhoff constatèrent la présence de nouvelles raies différentes de celles des corps connus ; ils en conclurent l'existence de nouveaux métaux et parvinrent, à la suite d'un travail remarquable, à les isoler. C'est ainsi que furent découvert le cœsium et le rubidium (808). Quelque temps après, M. Crookes, en étudiant certains résidus sélénifères, découvrit un nouveau corps caractérisé par une raie verte d'une grande beauté, le thallium (908), isolé la première fois par M. Lamy, à qui nous devons la connaissance de sa nature et de ses principales propriétés. La même méthode a conduit depuis à la découverte de l'indium (1255)[1].

Les spectres des métaux sont ordinairement engendrés par les vapeurs métalliques, rendues incandescentes par une température élevée ; il arrive cependant qu'un composé binaire, porté à une température suffisante pour devenir lumineux présente un spectre spécial s'il est indécomposable à cette température. Ainsi les chlorures alcalino-terreux peuvent donner des spectres différents de ceux des métaux qu'ils contiennent. L'oxyde de didyme et de terbine chauffés fortement donnent aussi un spectre à raies brillantes qui appartient sans doute à l'oxyde ; car si l'on interpose une dissolution de ces oxydes sur le trajet des rayons lumineux qui pénètrent dans un spectroscope on obtient un spectre discontinu à raies noires, avec cette particularité que ces raies noires (dites *raies*

[1] Récemment M. Lecoq de Boisbaudran a annoncé la présence d'un nouveau métal contenu dans certains minerais de zinc, le *gallium*, caractérisé par une raie bien distincte de toutes celles des métaux connus jusqu'ici.

d'absorption) coïncident exactement avec les raies brillantes, fournies par les oxydes incandescents. On sait en effet que les rayons lumineux qui ont traversé une atmosphère de vapeurs d'un métal, donnent dans le spectroscope, un spectre de même ordre, c'est-à-dire dont les raies noires coïncident avec les raies brillantes du métal incandescent. C'est le phénomène général du *renversement des spectres*, dont le premier exemple a été découvert sur le sodium par L. Foucault.

Les oxydes de didyme et de terbine ne sont pas les seuls corps composés qui donnent des spectres d'absorption ; les vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique, l'acide hypochlorique, les dissolutions d'hypermanganate de potasse, de sulfate rouge de manganèse en fournissent également de caractéristiques pour chacun de ces divers corps.

CHAPITRE XXXI

VERRES, PORCELAINES, POTERIES

1817. On donne le nom de *verres* à des substances transparentes, dures et cassantes, douées d'un éclat particulier, l'*éclat vitreux*. Ils passent, quand on les chauffe, par tous les états de vicosité possibles, et peuvent alors s'étirer en fils ou se mouler comme de la cire ou de l'argile. Cette propriété de produire des verres n'appartient qu'à la silice, à l'acide borique et, jusqu'à un certain point, à l'acide phosphorique ; aussi donne-t-on souvent aux deux premiers corps le nom d'acides vitrifiables.

1818. **Composition générale des verres ordinaires.** — Les verres ordinairement employés sont des silicates doubles, résultant de l'union d'un silicate de potasse ou de soude avec du silicate de chaux ou de plomb; cependant, dans les verres communs (verres à bouteilles), il entre des silicates d'alumine et de fer. On donne au verre à base de plomb les noms de cristal, de strass, etc.; il est ordinairement incolore, mais on peut le colorer en ajoutant au verre fondu des oxydes métalliques, tels que les oxydes de cuivre, de cobalt, etc.

On ne peut songer à faire du verre avec les silicates simples; les silicates de potasse ou de soude, riches en alcali, sont solubles dans l'eau, et, lorsqu'ils en contiennent assez peu pour résister à son action, ils sont trop infusibles. Les silicates terreux sont trop peu fusibles, de plus ils ont une grande tendance à la cristallisation. Les silicates doubles sont plus fusibles et cristalisent en général avec difficulté. La soude donne des verres plus fusibles et plus durs que la potasse : ils sont aussi plus faciles à travailler, mais ils possèdent une teinte jaune-verdâtre facile à constater en regardant un verre à vitre sur sa tranche. L'oxyde de plomb donne des verres denses, fusibles et incolores. L'alumine et l'oxyde de fer, ajoutés à la chaux dans le verre à bouteilles, lui donnent une tendance à la cristallisation qu'on ne retrouve pas au même

degré dans les autres verres; aussi convient-il de ne pas les porter pendant longtemps près de leur point de fusion, car alors il se produit un partage entre les éléments, comme dans la liquation des alliages; il en résulte des silicates, dont les uns, moins fusibles que le verre primitif, cristallisent dans l'intérieur de la masse restante plus fusible, et la *dévitrifient*. Réaumur obtint ainsi, en chauffant du verre, un corps opaque très-dur, qui présente une certaine ressemblance avec la porcelaine; de là le nom de *porcelaine de Réaumur* donné à ce verre. La composition totale de la matière n'est généralement pas changée par la dévitrification, mais pour le verre à bouteilles, rendu fusible par un excès d'alcali, une portion de ces corps peut se volatiliser par l'action continue de la chaleur.

1819. **Trempe du verre.** — On croyait jusque dans ces derniers temps que le verre refroidi trop brusquement devenait nécessairement très-cassant. Cette opinion s'appuyait surtout sur le curieux phénomène présenté par les *larmes bataviques*, que l'on obtient en coulant un peu de verre liquide dans de l'eau froide. Le verre en se séparant de la tige de fer avec laquelle on le *cueille* dans le creuset, s'allonge en forme de larme que l'on sépare du fer en relevant brusquement la tige qui retient la queue de la larme. Si l'on vient à briser cette queue avec les doigts, de suite la larme se réduit en petits fragments avec une véritable explosion. Un refroidissement brusque du verre à l'air produit un effet analogue c'est ce que l'on constate sur les *fioles philosophiques* que les ouvriers soufflent au bout du tube de fer creux qui leur sert dans leur travail pour essayer la qualité du verre et qui sont jetées encore chaudes sur le sol où elles se refroidissent et se trempent irrégulièrement. On peut les frapper par la base sans les briser, mais si on laisse tomber dans leur intérieur un corps un peu lourd, elles se brisent en éclats

1820. **Structure des larmes bataviques.** — On admettait jusque dans ces derniers temps, que dans la solidification du verre brusquement refroidi, la surface ayant été solidifiée la première, le verre intérieur n'avait pu éprouver son retrait ordinaire, et ses molécules, en se solidifiant à leur tour, se trouvaient nécessairement écartées d'une manière anormale. Toute la masse du verre était donc dans un état d'équilibre forcé et une rupture en un point de la masse suffisait pour détruire l'arrangement moléculaire.

Des expériences très-ingénieuses de M. V. de Luynes, établissent au contraire que les effets produits par les larmes bataviques sont dus

principalement à l'état particulier des couches extérieures, et que, dans le cas d'une larme de dimension ordinaire, la masse intérieure du verre ne joue aucun rôle ou ne joue qu'un rôle tout à fait secondaire dans le phénomène.

En effet, on peut ronger les couches extérieures d'une larme batavique par l'acide fluorhydrique et arriver à un noyau de verre qui se raie et se brise comme le verre ordinaire. Mais si l'on ronge la queue de la larme de manière à attaquer le col, la larme se sépare en une multitude de fragments quelquefois avec une petite explosion. On peut aussi la faire éclater en usant à la meule ou en sciant le gros bout, ce qui s'explique tout naturellement si l'on admet que la larme a plusieurs de ses couches extérieures inégalement trempées ou dilatées qui se réunissent toutes vers le col de la larme.

En effet dans chacune de ces couches la partie extérieure refroidie brusquement par suite de la trempe a peu changé de volume ; l'intérieure s'est contractée davantage et par conséquent l'état de chaque couche est com-

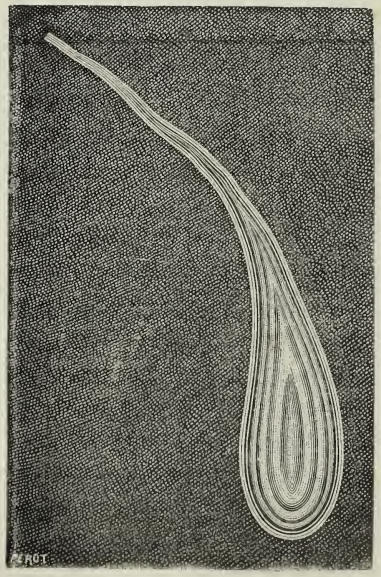


Fig. 168.

parable à celui d'une lame de verre, ou d'une lame élastique, qu'on aurait infléchie de manière à amener ses deux extrémités à se toucher en un même point, qui serait le col de la larme. Si l'on supprime l'attache des deux extrémités repliées de la lame, il y aura distension brus-

que et elle tendra à se redresser ; le même effet se produira encore si on coupe la lame dans la partie renflée. C'est ce qui arrive pour les couches extérieures concentriques de la larme batavique, quand on vient à détruire le col où elles viennent toutes aboutir, ou lorsqu'on la coupe dans la partie renflée.

L'existence de ces couches concentriques hétérogènes a été mise en évidence par divers moyens ; le plus simple, imaginé par M. Mascart, consiste à placer une larme batavique dans l'acide phénique où elle devient presqu'invisible, parce que le verre a la même réfrangibilité et la même dispersion que ce liquide. Si le verre est homogène, en faisant passer à travers un rayon de lumière polarisée il sera possible d'éteindre complétement toute lumière en interposant entre l'œil et le vase qui contient la larme un prisme de Nicol convenablement placé, mais si le verre est formé de couches hétérogènes, l'extinction sera incomplète et ces couches pourront être manifestées (fig. 168), le reste du verre étant invisible, par des bandes colorées, qui sont analogues à celles que donne une lame de verre homogène cintrée par un effort mécanique suffisant et qui de plus ont bien la forme générale que nous avons supposée

1821. **Verre trempé de M. de la Bastie.** — On comprend donc que la trempe du verre ait toujours été considérée comme fâcheuse et que l'on ait cherché à en corriger les effets par un *recuit* convenable. Cette opération consiste à chauffer le verre jusqu'au point où il commence à se ramollir et à le refroidir ensuite très-lentement pour lui donner une homogénéité parfaite. Il est certain qu'on améliore ainsi sa qualité et qu'il supporte bien mieux les variations de température sans se briser. Mais une trempe bien régulière peut aussi, dans certains cas, en durcissant le verre, en diminuer singulièrement l'extrême fragilité.

M. de la Bastie plonge du verre chauffé au point où il se ramollit, dans la graisse fondue ou dans de l'huile, et il obtient une matière que les variations de températures même brusques ne font pas éclater comme le verre ordinaire. Il fait ainsi des plats de verre qui supportent sans se briser un échauffement et un refroidissement rapides comme ceux de porcelaine. Le verre *trempé* résiste également aux chocs d'une manière remarquable, il a une élasticité beaucoup plus considérable qui lui permet de s'infléchir ou de se déformer d'une manière très-sensible sans se rompre, et il est tellement dur qu'on ne peut le couper avec le diamant. Le verre trempé a d'ailleurs la constitution intime des larmes bataviques, et si on essaye de le scier dans certaines directions ou de le percer, il se désagrége en une multitude de fragments. C'est éga-

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

lement ce qui arrive lorsqu'on le rompt par un choc trop violent.

1822. **Action des principales substances sur le verre.** — L'air et l'oxygène secs n'agissent pas sur le verre, mais les corps réducteurs peuvent facilement réduire le plomb du cristal ; c'est ce que l'on observe quand on chauffe un tube de cristal à la lampe à émailleur un peu fumeuse : sa surface se recouvre d'une matière noire, qui est du plomb.

L'eau agit sur presque tous les verres, et surtout sur ceux qui contiennent beaucoup d'alcali ; Scheele a le premier fait la remarque que l'eau qui a bouilli pendant longtemps dans des vases de verre devient alcaline et laiteuse. Le précipité qu'elle tient en suspension est un silicate terreux qu'elle a enlevé aux parois du vase. Il suffit d'ailleurs de mettre du verre à vitre finement pulvérisé avec de l'eau pour lui communiquer une réaction alcaline. Comme le verre condense toujours une légère couche d'eau à sa surface, on comprend pourquoi beaucoup de verres se dépolissent à la longue superficiellement ; c'est ce qui fait qu'on est quelquefois obligé de repolir la surface des glaces. On explique également par cette cause l'altération profonde des vitres des anciennes écuries ou des vases de verre trouvés dans d'anciens tombeaux. Leur surface peut devenir opaque, et le plus petit frottement la fait tomber en pellicules tellement minces, qu'elles sont colorées des nuances que l'on observe sur les bulles de savon.

Les alcalis dissolvent lentement le verre des flacons où on les conserve; M. Chevreul a fait voir que la chaux et la baryte attaquent surtout les verres à bases de plomb et dissolvent une certaine quantité de l'oxyde de ce métal. Les acides attaquent lentement le verre en s'emparant des bases, et mettent en liberté de la silice gélatineuse ; les verres à bouteilles très-alumineux peuvent même être facilement attaqués par le bitartrate de potasse contenu dans les vins. L'acide fluorhydrique attaque tous les verres, en s'emparant de leur silice, avec laquelle il forme du fluorure de silicium et de l'eau.

1823. **Variétés principales de verres.** — On connaît sept variétés principales de verre qui sont, parmi les verres ordinaires, le verre de de Bohême, le verre à glaces et le verre ordinaire, et parmi les verres à base de plomb, le cristal, le flint-glass, le strass et l'émail.

1° *Verre de Bohême.* — Le verre de Bohême est remarquable par sa transparence, son éclat et sa dureté. Il est léger, infusible et peu altérable ; aussi est-il très-employé dans les laboratoires de chimie. C'est un silicate double de potasse et de chaux. Le *crown-glass* est un verre d'optique transparent, qui contient plus de chaux et de potasse que le verre

de Bohême ; il sert, avec le *flint-glass*, à achromatiser les instruments d'optique.

2° *Verres à glaces et à vitres.* — Ce sont des verres plus fusibles que les précédents et, par conséquent, plus faciles à préparer ; la soude leur communique une couleur verdâtre. Le verre à glaces contient moins de chaux que le verre à vitres, ce qui le rend moins dévitrifiable. On connaît les usages importants de ces deux espèces de verres.

3° *Verre à bouteilles.*— C'est un verre fabriqué avec des matières impures, du sable ferrugineux, de l'argile, des cendres qui apportent des alcalis, et du *calcin* ou débris de verres de toute espèce ; il est facilement fusible, on peut donc le préparer économiquement.

4° *Cristal.*— C'est un silicate de potasse et de plomb, que l'on prépare avec les matières les plus pures : sable exempt de fer, carbonate de potasse raffiné et minium. L'oxygène de ce dernier sert à oxyder les matières organiques contenues dans la potasse. C'est un verre que l'oxyde de plomb rend facilement fusible. Ses principales propriétés sont l'éclat et la transparence; il est beaucoup plus dense que les verres ordinaires.

5° *Flint-glass.* — C'est un verre plus riche en plomb que le cristal ordinaire, il est très-réfringent ; on l'emploie dans les instruments d'optique avec le crown.

6° *Strass.* — Le strass contient encore plus de plomb que les deux précédents; c'est le plus dense et le plus réfringent de tous les verres, aussi sert-il à l'imitation des pierres précieuses; on le colore avec divers oxydes métalliques, pour obtenir les couleurs des pierres naturelles.

7° *Émail.* — C'est du cristal rendu opaque par de l'oxyde d'étain ou du phosphate de chaux et que l'on peut colorer par les oxydes.

Voici la composition la plus ordinaire de ces diverses substances :

	VERRE DE BOHÊME.	CROWN-GLASS.	VERRE A GLACES.	VERRE A VITRES.	VERRE A BOUTEILLES.	CRISTAL.	FLINT-GLASS.	STRASS.	ÉMAIL.
Silice	76	62.8	76.00	69.65	45.6	61	42.5	38.2	31.6
Potasse	15	22 1	»	»	6.1	6	11.7	7.8	8.3
Soude	»	»	17.50	15.22	»	»	»	»	»
Chaux	8	12.5	3.75	15.31	28.1	»	0.5	»	»
Alumine	1	2.0	2.75	1.82	14.0	»	1.8	1.0	»
Oxyde de fer	»	»	»	»	6.2	»	»	»	»
Oxyde de manganèse	»	»	«	»	»	»	»	»	»
Oxyde de plomb	»	0.6	»	»	»	33	43.5	53.0	50.3
Oxyde d'étain	»	»	»	»	»	»	»	»	9.8
	100	100.0	100.00	100.00	100.0	100	100.0	100.0	100.0

1824. **Fabrication du verre.** — Pour donner une idée des procédes mis en œuvre dans les verreries, nous indiquerons la manière dont on fabrique le verre à vitres et le cristal. Les matières qui servent à la confection du verre (sable blanc, carbonate de chaux, de soude, débris de verre, etc.) sont mélangées et chauffées au rouge dans un four dépendant du foyer principal. Cette opération (fritte) a un double but : commencer la combinaison et permettre d'introduire une matière chaude dans les creusets où l'on fond le verre, afin de ne pas les briser en les refroidissant brusquement.

Ces creusets, en matière réfractaire sont chauffés au rouge vif dans un fourneau ordinairement circulaire (*fig.* 169); la combinaison s'ef-

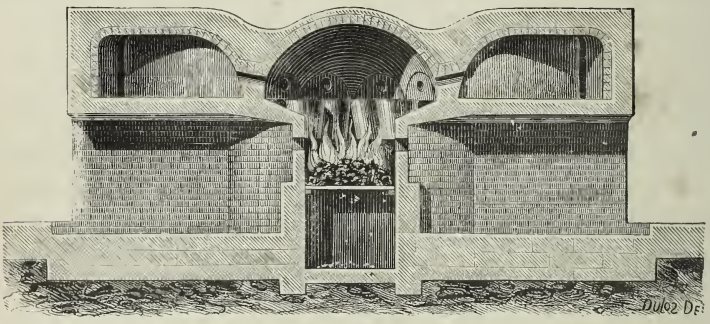


Fig. 169.

fectue et le verre fond, les matières étrangères se rassemblent à la surface, on les enlève avec une cuiller en fer et on laisse refroidir, jusqu'au moment où le verre a pris le degré de consistance le plus propre au travail. S'il arrivait que les matières employées fussent un peu ferrugineuses, le verre prendrait la teinte du verre à bouteilles; en ajoutant une quantité convenable de bioxyde de maganèse, on fait disparaître cette teinte soit parce que le manganèse, en cédant de l'oxygène au fer, le fait passer à l'état de sesquioxyde qui colore peu le verre, soit plus probablement, comme le pense Liebig, parce que le silicate de sesquioxyde de manganèse violet a une couleur complémentaire de celle du silicate de protoxyde de fer ; dans ce cas, le mélange des deux couleurs reproduit du blanc ; mais, si l'on ajoute une trop grande quantité de manganèse, le verre prendra nécessairement la teinte violette du manganèse. Cette propriété de décolorer le verre a fait donner au manganèse le nom de *savon des verriers*. On emploie aussi l'acide arsénieux pour affiner le verre ; c'est à la fois une substance volatile et facilement

réductible, elle peut céder de l'oxygène aux matières oxydables contenues dans les mélanges, et, en se volatilisant, elle entretient la masse dans un état d'agitation continuelle favorable à l'affinage du verre.

Le verre affiné, l'ouvrier en prend une certaine quantité au bout d'une canne creuse en fer, et il forme une boule de 3 décimètres environ de diamètre, en soufflant avec la canne dans l'intérieur de la masse (*fig.* 170). Il relève la canne au-dessus de sa tête et souffle dans la boule,

Fig. 170.

Fig. 171.

Fig. 172.

Fig. 173.

Fig. 174.

qui s'aplatit par son poids et s'élargit latéralement (*fig.* 171). En retournant la canne et lui imprimant un mouvement rapide d'oscillation, le verre, réchauffé s'il est nécessaire, s'allonge (*fig.* 172) et prend la forme d'un cylindre terminé par deux parties arrondies (*fig.* 173). Pour percer ce cylindre, l'ouvrier en chauffe l'extrémité dans le four et, en soufflant fortement, il produit une ouverture que l'on régularise avec des ciseaux. La pièce est refroidie brusquement, afin d'éviter les déformations, puis coupée à la hauteur convenable, de manière à avoir un cylindre (*fig.* 174); il suffit pour cela d'en enrouler, suivant une circonférence, un fil de verre chaud qui détermine une rupture nette. On ouvre ensuite le cylindre en hauteur par un procédé semblable, et on le porte dans un four où il se ramollit; on le rabat alors sur une surface plane, de manière à obtenir une plaque unie.

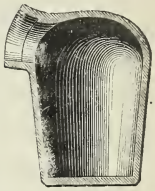


Fig. 175.

1825. **Cristal.** — La fabrication du cristal s'effectue ordinairement dans des creusets chauffés à la houille; il faut alors employer des creusets fermés (*fig.* 175), car peu à peu les gaz de la houille finiraient par réduire l'oxyde de plomb. Le cristal se travaille d'ailleurs, comme le verre ordinaire, soit par soufflage, soit par moulage. Ainsi, par exemple, les boutons de porte sont obtenus en comprimant dans un

moule en bois ou en cuivre une masse de cristal ramollie ; les verres se façonnent avec du cristal fondu à la manière des objets en terre, seulement l'ouvrier se sert d'outils en fer, tandis que le potier se sert de sa main pour façonner l'argile.

Les verres d'optique se préparent comme le cristal ordinaire; l'affinage exige néanmoins des précautions particulières : on est obligé de brasser la masse pour en extraire les moindres bulles gazeuses ; on se sert à cet effet de ringards en fer recouverts d'un cylindre en terre réfractaire ; car le fer réduirait immédiatement le plomb.

Dans ces derniers temps, MM. Maès et Clémandot, de Clichy, ont préparé un cristal particulier en ajoutant de l'acide borique et de l'oxyde de zinc à du silicate de soude. Cette substance est d'une transparence parfaite et d'une grande dureté; elle doit ces qualités à la faible quantité d'alcalis qu'elle contient.

POTERIES.

1826. **Argile.** — L'argile la plus pure (kaolin) est le résultat de la décomposition des feldspaths sous l'influence de l'eau, qui leur enlève de la silice et tout l'alcali et laisse une matière dont la composition paraît se rapprocher de la formule $Al^2O^3,SiO^3,2HO$. Mais le plus souvent, l'argile contient du sable quartzeux, du feldspath, de l'oxyde de fer et du carbonate de chaux. L'argile pure est éminemment *plastique*, c'est-à-dire qu'elle forme avec l'eau des pâtes liantes, faciles à pétrir et à façonner sous toutes les formes; mais les matières étrangères diminuent sa plasticité et la rendent *maigre*. L'argile travaillée prend un peu de consistance par la dessiccation; on peut alors la tourner avec un outil tranchant, ce qui permet de donner aux objets ainsi façonnés un très-grand fini; par la cuisson à une température élevée, elle acquiert beaucoup de dureté. Ces précieuses qualités font de l'argile la base de toutes les pâtes céramiques qui servent à la fabrication des *poteries*.

Toutefois les poteries ne se fabriquent pas avec de l'argile seule, parce qu'elle éprouve un retrait trop considérable et qu'elle pourrait même se gercer par la cuisson; on y ajoute alors des substances dites *dégraissantes* (ciment), qui diminuent le retrait de la matière, mais elles diminuent aussi sa plasticité, la rendent plus difficile à travailler et plus poreuse après la cuisson. L'argile pure, lorsqu'elle est cuite, est déjà assez poreuse pour happer à la langue comme l'argile desséchée; cette propriété ne permettrait pas de l'employer dans la plupart

des cas où l'on s'en sert; on remédie à cet inconvénient en la recouvrant d'une couche imperméable d'une substance plus fusible (couverte), ou bien encore en lui ajoutant assez de matières étrangères fusibles pour que l'ensemble éprouve un commencement de fusion et devienne translucide, comme dans la porcelaine et dans le grès; mais, dans ce cas, la surface est rugueuse et on met encore une couverte pour lui donner un aspect plus agréable.

Dans les poteries communes ou *terres cuites*, la pâte conserve toute sa porosité.

PORCELAINE.

Nous décrirons sommairement les diverses opérations de la fabrication de la porcelaine.

1827. **Préparation des pâtes.** — Le kaolin forme la partie essentielle de la pâte; c'est une argile friable que l'on sépare facilement des matières siliceuses (sables, feldspath non altéré) qui y sont mélangées, en la mettant en suspension dans l'eau; on décante rapidement, et par le repos le liquide laisse déposer l'argile pure.

A la manufacture de Sèvres, les pâtes ont toujours la même composition; elles contiennent :

	PATE DE SERVICE.	PATE DE SCULPTURE.
Kaolin lavé.	64,0	62,0
Craie de Bougival.. . . .	6,0	4,0
Sable d'Aumont..	20,0	17,0
Sable feldspathique. . . .	10,0	»
Feldspath quartzeux. . . .	»	17,0
	100,0	100,0

Ces dernières substances ont une grande dureté; pour les réduire en poudre, on les fait rougir et on les refroidit subitement par une immersion dans l'eau froide; la matière ainsi *étonnée* est plus friable, on la broie à la meule et l'on sépare les parties légères des parties lourdes par décantation. Lorsqu'ils sont amenés à l'état de ténuité voulu, on opère le mélange de ces divers matériaux avec de l'eau, on leur donne un certain degré de consistance (ressuyage de la pâte) en les mettant dans des moules en plâtre qui absorbent l'eau; on malaxe ensuite cette pâte pendant longtemps, afin de la rendre homogène, soit en la piétinant (marchage), soit en la réduisant en boules que l'on bat fortement avec les mains.

1828. **Façonnage des objets.** — On façonne les objets par trois pro-

cédés différents : 1° le travail au tour; 2° le moulage par impression; 3° le coulage.

1° *Travail au tour.* — Le tour se compose de deux disques en bois horizontaux, mobiles autour d'un axe vertical; l'ouvrier, étant assis, peut faire mouvoir avec le pied le disque inférieur et lui imprimer un mouvement de rotation plus ou moins rapide. Il place la pâte sur le plateau supérieur, dans l'axe du tour, et la façonne d'abord avec les doigts pour lui donner à peu près la forme qu'elle doit avoir; puis, quand elle a pris de la consistance, il lui donne sa dernière forme et ses dimensions, en la tournant avec un outil tranchant (tournassage).

2° *Moulage.* — Nous prendrons comme exemple la fabrication d'une assiette. L'ouvrier comprime avec une éponge une plaque de pâte d'une épaisseur convenable, sur un moule en plâtre placé sur un tour, qui présente en relief la forme de l'intérieur de l'assiette, puis il place le moule concentriquement au tour et le fait tourner. En descendant un couteau en acier dont le tranchant présente le demi-profil de la surface extérieure de l'assiette, il enlève l'excédant de pâte et donne à l'assiette la forme voulue. Des arrêts placés sur le support du couteau l'empêchent de trop descendre et lui permettent d'obtenir des assiettes d'égale épaisseur.

3° *Coulage.* — On verse dans un moule en plâtre une bouillie liquide de pâte de porcelaine (*barbotine*), et on l'y laisse séjourner pendant un temps plus ou moins long. Le moule absorbe l'eau et solidifie sur ses parois une couche de pâte plus ou moins épaisse. On renverse le moule pour faire couler l'excès de barbotine, et l'on retire l'objet du moule. Ce procédé s'applique, à Sèvres, à la confection des grands vases et d'objets de très-petite épaisseur, tels que les tasses à café, les tubes de porcelaine, etc.

1829. **Cuisson de la porcelaine.** — Les objets fabriqués par ces divers procédés sont soumis à une première cuisson, qu'on appelle le *dégourdi*, qui les dessèche et leur donne un certain degré de consistance; on les recouvre alors de leur *couverte* ou *glaçure*. Cette couverte doit s'étendre facilement en couche mince vitrifiée sur toute la pièce, sans pénétrer dans l'intérieur de la pâte, ce qui suppose qu'elle n'est pas beaucoup plus fusible qu'elle; il faut en outre qu'elle présente la même dilatabilité pour la chaleur que la pâte, afin qu'elle ne se fendille pas par le refroidissement, en produisant des *tressaillures*.

On se sert à Sèvres de pegmatite (mélange de quartz et de feldspath) réduite en poudre impalpable et délayée en bouillie claire dans l'eau;

on plonge dans cette eau l'objet à vernir; le liquide, rapidement absorbé, laisse à la surface une couche mince de substance vitrescible. Si la pièce était cuite, on déposerait la couverte avec un pinceau.

On place les pièces ainsi préparées dans des *cazettes* ou cylindres en terre réfractaire, ayant à l'intérieur une forme en harmonie avec celle de chaque pièce (*fig.* 177); on les empile les unes au-dessus des autres dans le four où doit s'opérer la cuisson. L'emploi des cazettes est indispensable; il protége la surface de la porcelaine contre l'action des cendres entraînées par le courant d'air, et empêche les pièces de se souder ensemble. La porcelaine ne se colle point à la cazette, parce qu'elle repose sur elle par une partie non vernissée (bordure inférieure de la tasse, de l'assiette, etc.).

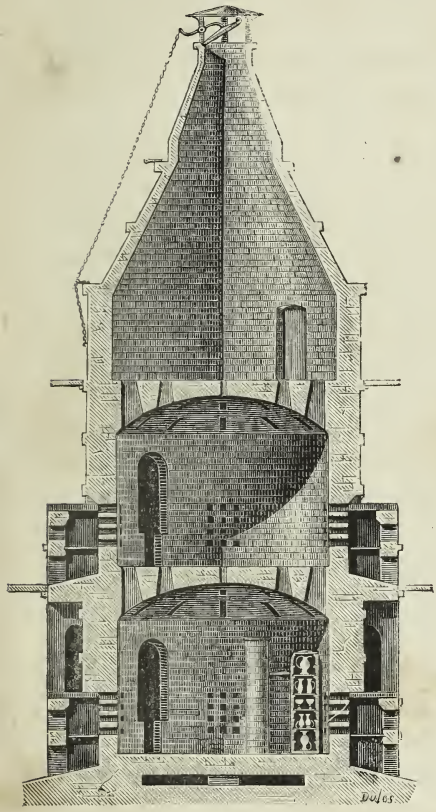


Fig. 176.

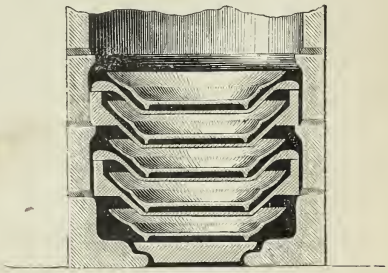


Fig. 177.

Nous donnons ici (*fig.* 176) une coupe du four à porcelaine à trois étages; l'inférieur est chauffé par quatre foyers (alandiers), dans lesquels on brûle de la houille ou du bois; les produits de la combustion traversent l'étage inférieur et s'élèvent dans le second, chauffé également par des alandiers; de là ils vont à l'étage supérieur, où se fait le dégourdi, la porcelaine se cuit dans les deux autres. Des ouvertures latérales, murées pendant la cuisson avec des briques réfractaires, permettent d'y pénétrer quand le four est refroidi.

GRÈS CÉRAMES.

1830. La pâte de ces grès est de la pâte de porcelaine, ordinairement colorée par du fer et travaillée avec moins de soin. On cuit le grès à haute température, et on le vernit en projetant dans le four, lorsqu'il est bien chaud, quelques poignées de sel marin humide. Le sel en vapeur est décomposé par l'argile sous l'influence de l'eau, et donne du silicate de soude qui se combine au silicate d'alumine pour former un silicate double très-fusible, qui vernit la surface.

POTERIES A PÂTE POREUSE.

1831. **Faïences.** — La pâte de la faïence fine est composée d'argile plastique et de quartz; si l'argile contient un peu de chaux, elle constitue la *terre de pipe*. On les façonne comme la porcelaine et on les cuit en deux fois. Après la première cuisson à haute température, on applique par immersion une couverte facilement fusible (verre à base d'alcali et d'oxyde de plomb).

Pour les faïences à pâte colorée par l'oxyde de fer, la couverte doit être opaque, afin de ne pas laisser voir la pâte; on se sert alors d'un véritable émail, que l'on colore parfois par divers oxydes.

La faïence va moins bien au feu que la porcelaine, la couverte surtout se fendille et éprouve des tressaillures par suite du lavage à l'eau chaude.

1832. **Poterie commune.** — La poterie très-commune, employée à la cuisson des aliments, est faite avec des argiles très-ocreuses (ferrugineuses) et mélangées de sable; on y ajoute une certaine quantité de marne et de sable. Ces poteries reçoivent une couverte formée par un lange d'argile et de litharge; on les cuit à une température bien moins élevée que la porcelaine.

1833. **Terres cuites.** — On comprend sous ce nom les briques, les tuiles, les pots à fleurs, les formes à sucre, etc. Ces objets sont fabriqués avec des argiles ou des marnes argileuses dégraissées avec du sable; on y ajoute parfois des scories ou des escarbilles; on les cuit quelquefois à une température assez élevée pour les ramollir. Les briques sont fabriquées dans des moules, les pots à fleurs sont tournés, etc.

Les briques réfractaires sont faites avec des argiles exemptes de fer et de marne, auxquelles on ajoute du sable blanc.

COLORATION DES POTERIES.

1834. Les poteries de choix reçoivent une décoration qui consiste en peintures ou ornements colorés, déposés avec le pinceau. Cette peinture diffère de la peinture ordinaire, en ce que celle-ci n'est nullement modifiée par la toile sur laquelle on la dépose, tandis que les couleurs employées à décorer la porcelaine, par exemple, doivent satisfaire à des conditions particulières faciles à prévoir.

Elles doivent être inaltérables par la chaleur, ou du moins fondre à une température inférieure à celle de leur altération, en donnant une matière vitreuse très-adhérente. De plus, ce verre doit être inaltérable par les agents atmosphériques et doit posséder une dilatabilité sensiblement égale à celle de la pâte et de la couverte.

On appelle couleurs de *grand feu* celles qui ne s'altèrent pas dans le four à porcelaine, et *couleurs de moufle* celles qui ne supporteraient pas cette température et que l'on fixe en chauffant les pièces dans un moufle à une température convenable.

Les couleurs de grand feu sont peu nombreuses (oxydes de cobalt, de chrome, sesquioxyde de fer et de manganèse, oxyde de titane [jaune] oxyde d'uranium et d'iridium [noir]; celles de moufle sont plus nombreuses; on les obtient en fondant dans un creuset les oxydes métalliques avec des verres incolores appelés *fondants*, et dont la fusibilité varie avec la température de décomposition de la couleur.

Pour l'or, on le prépare en précipitant un sel d'or par le sulfate de fer; on le mélange avec un peu d'oxyde de bismuth et de borax, et on délaye dans l'essence. La matière s'applique au pinceau ; par la cuisson elle donne de l'or mat, qu'on peut polir avec le brunissoir.

La cuisson des couleurs s'opère dans des moufles chauffés entièrement à la flamme du bois; l'ouvrier règle la température en examinant des morceaux de porcelaine (montres) placés dans le moufle à côté des vases; sur ces montres on a déposé des couleurs susceptibles de s'altérer, et c'est par leur teinte qu'on juge de la manière dont marche l'opération.

CHAPITRE XXXII

MÉTALLURGIE

1835. **État des métaux dans la nature.** — Les métaux existent dans la nature à l'état natif, à l'état de combinaisons binaires, oxydes, sulfures, chlorures, etc., ou enfin à l'état de sels (silicates, sulfates, carbonates, phosphates ou arséniates). Les métaux précieux sont souvent à l'état natif (or, platine, argent), mais on peut aussi les trouver à l'état de combinaisons binaires non oxydées (sulfures, séléniures ou chlorures); mais à mesure que l'altérabilité du métal s'accroît, le nombre des combinaisons naturelles augmente; on les trouve alors moins souvent à l'état natif, mais plus ordinairement à l'état d'oxydes, de silicates, de carbonates, etc. (fer, cuivre, etc.).

1836. **Minerais, leur traitement.** — On donne le nom de *minerais* aux combinaisons métalliques d'où l'on extrait les métaux. Le carbonate de fer et le minerai de fer de l'Angleterre, le sesquioxyde de fer, celui de l'île d'Elbe. L'extraction du métal de son minerai est le but de la métallurgie; cette opération comprend ordinairement deux phases bien distinctes; dans la première, purement mécanique, on sépare le minerai de sa *gangue*, c'est-à-dire des substances étrangères qui l'accompagnent d'ordinaire; dans la seconde, on lui fait subir des opérations chimiques convenables qui le dégagent de sa combinaison.

1° *Traitement mécanique.* — On commence par trier le minerai au sortir de la mine, c'est-à-dire que l'on sépare les morceaux qui contiennent assez de métal pour être exploités de ceux qui en contiennent trop peu. On concasse ensuite les morceaux exploitables, en les faisant passer entre des *cylindres broyeurs*, ou quand la gangue est trop dure pour qu'on puisse les employer, on effectue la séparation en les *bocardant*.

Les cylindres broyeurs sont des cylindres cannelés en fer, dont les

axes sont dans un même plan horizontal. L'un des cylindres est mis en mouvement par un puissant moteur (*fig.* 178); son mouvement entraîne celui de l'autre cylindre. Ce dernier est monté sur une pièce mobile, qui glisse dans une coulisse, de manière à déplacer l'axe du cylindre dans un plan horizontal. Un système de leviers, sollicité par un poids,

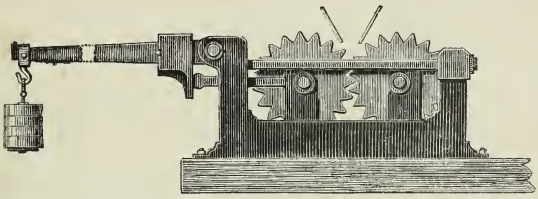


Fig. 178.

ramène le cylindre mobile le plus près possible du cylindre fixe. On règle le poids de manière à exercer avec les cylindres une pression plus ou moins forte sur le minerai qui passe entre leurs cannelures, suivant la grosseur que l'on veut obtenir, et s'il arrive que la résistance du minerai dépasse la pression, le cylindre mobile s'écartera de manière à laisser passer le minerai sans que les cannelures courent le danger de se rompre.

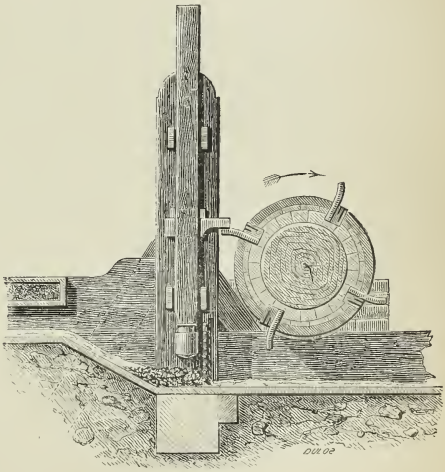


Fig. 179.

Le bocard se compose d'un mortier et d'un pilon, comme les appareils avec lesquels on broie les substances dans les laboratoires. Le pilon est une poutre garnie d'un disque de fer à sa partie inférieure, qui, soulevé à des intervalles réguliers par le mouvement d'une roue garnie de quatre dents, retombe par son poids. Des guides, placées vers les deux extrémités de la poutre, ne lui permettent que de se mouvoir verticalement (*fig.* 179). Le mortier est une caisse en bois dont le fond est formé par une plaque de fer résistante; on fait arriver un courant d'eau dans cette caisse, qui enlève le sable fin résultant du broyage, à mesure qu'il se produit, à travers des ouvertures pratiquées dans une des

parois de la caisse. On dispose ordinairement une série de bocards à côté les uns des autres. Un même axe fait mouvoir tous les pilons.

On sépare ensuite le minerai pulvérisé des matières terreuses par un lavage. Ce lavage a lieu sur des tables inclinées ou dans de grandes auges, où l'on fait circuler un courant d'eau pour entraîner le sable ou

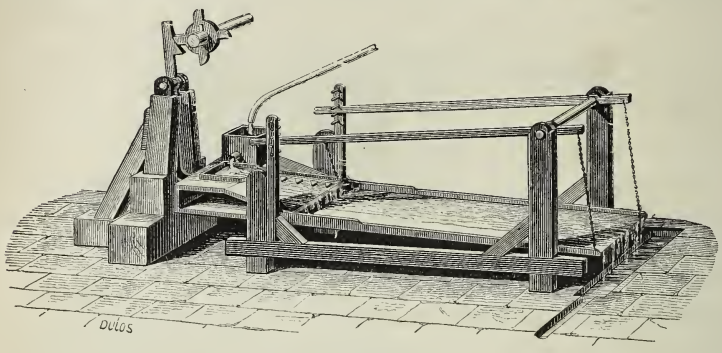


Fig. 180,

les matières terreuses plus légères que le minerai. Pour le minerai d'étain, qui est un sable contenant de l'acide stannique, c'est quelquefois la seule opération mécanique qu'on lui fasse subir. On se sert principalement de tables à secousses pour opérer ces lavages. Voici en quoi elles consistent : une longue table en bois, rectangulaire, est suspendue à ses extrémités par un système de doubles chaînes, dont on règle la longueur de manière à produire une inclinaison déterminée (*fig.* 180). L'extrémité supérieure de cette table s'appuie contre l'extrémité d'une poutre mobile autour d'un de ses points, et dont la partie supérieure est animée d'un mouvement oscillatoire périodique par l'action d'une roue à cames. Toutes les fois que la came rencontre la poutre, sa partie inférieure pousse la table, la partie inférieure de celle-ci s'élève, pour s'abaisser ensuite par son poids, qui tend à ramener le système à sa position primitive, quand l'échappement de la came a lieu. La partie supérieure de la table (*fig.* 181) porte un chevet très-incliné et une caisse, où arrive le minérai entraîné par un courant d'eau ; celui-ci s'échappe de la caisse par une ouverture inférieure et se répand sur le chevet. Là, de petites arêtes triangulaires qui divisent l'eau et le minerai et les font tomber régulièrement sur toute la largeur de la

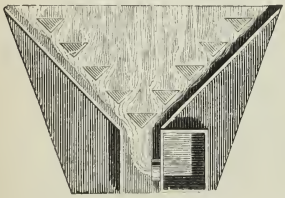


Fig. 181.

table. Les parties légères entraînées vont tomber dans des bassins où elles se déposent; la partie inférieure de ces dépôts peut seule contenir assez de minerai pour qu'il y ait intérêt à le reporter sur la table à secousses; quant au sable qui y reste, il est soumis au traitement chimique. On le désigne dans les usines sous le nom de *schlich*.

2° *Traitement chimique.* — On ne peut rien dire de bien général à ce sujet. S'il s'agit de minerai contenant des matières précieuses, on pourra employer des procédés variés et des réactifs relativement coûteux; tel est l'emploi du mercure dans la métallurgie de l'or et de l'argent; mais dans la plupart des cas, le charbon, l'air, les calcaires ou l'argile, sont les seules matières mises en œuvre par les métallurgistes. Le procédé le plus fréquent consiste à fondre dans des fourneaux le minerai mélangé de charbon avec des matières calcaires ou siliceuses, destinées à donner de la fusibilité à la gangue (fondant) et à transformer le produit en un verre (scorie) contenant peu ou point de métal, et en une substance (matte, fonte) bien plus riche en métal que le minerai primitivement employé. Ce produit d'art peut être considéré comme un nouveau minerai, d'où l'on extraira le métal par une ou deux opérations plus simples que la primitive. On n'opère généralement pas la fusion du minerai tel que le fournissent les opérations mécaniques; on lui fait d'ordinaire subir un grillage qui a pour effet d'enlever les matières volatiles, eau, acide carbonique, etc., ou celles que donnent en s'oxydant des produits volatils, comme le soufre, l'antimoine, l'arsenic. Dans ce dernier cas, c'est à peu près le seul moyen pratique que l'on ait de séparer les métaux de ces métalloïdes.

EXTRACTION DE L'OR.

1837. **État naturel.** — L'or est très-répandu dans la nature, on en trouve dans tous les pays, mais toujours en petite quantité. Ordinairement il est à l'état natif, mais contient un peu d'argent ou même de rhodium et d'iridium (Californie); on le trouve dans la Hongrie à l'état de tellure d'or. L'or natif est toujours en paillettes, le plus souvent extrêmement petites; on l'a trouvé cependant quelquefois en masses ou pépites d'un poids considérable. Ainsi une pépite trouvée en Australie pesait 48 kilogrammes environ.

L'or se trouve ordinairement disséminé dans des sables d'alluvions anciennes; les dépôts arénacés aurifères les plus importants sont ceux de l'Oural, de la Californie et de l'Australie; dans ce dernier pays on

l'a trouvé dans les roches, dont la dissociation a produit les sables aurifères, et l'on exploite même ces roches pour en extraire l'or[1].

1858. **Traitement des sables ou des roches aurifères.** — Le procédé d'extraction de l'or des sables consiste dans un lavage méthodique, que l'on exécute sur des tables inclinées garnies de drap ou dans des augettes ou planchettes de bois, et lorsque les paillettes d'or ne sont plus mélangées qu'avec un peu de sable, on les amalgame avec du mercure. On comprime l'amalgame dans une peau de chamois pour en extraire la majeure partie du liquide; il reste une matière solide que l'on chauffe dans des appareils distillatoires pour en extraire le mercure; l'or reste.

En Australie, on extrait l'or des roches quartzeuses au moyen de machines qui broient, lavent et amalgament le minerai d'un seul coup. Ce sont des bassins en fonte, dans lesquels on introduit du mercure, les fragments de roche et deux boulets en fonte d'un poids considérable; on imprime à ces bassins un mouvement rapide de rotation; les roches sont réduites en poudre impalpable par le choc des billes, et comme on fait arriver un filet d'eau continu à la surface du mercure, les parties légères tenues en suspension sont entraînées, tandis que les parcelles d'or vont au fond et s'amalgament avec le mercure, d'où on le retire comme il est dit ci-dessus.

L'or se trouve dans quelques localités, associé à des sulfures de plomb, de cuivre et d'argent; on l'exploite alors comme minerai de cuivre ou de plomb et l'on retire de ces métaux l'argent en même temps que l'or, par des procédés qui seront décrits plus loin; mais on peut aussi, comme en Piémont, retirer l'or par amalgamation de ces minerais, en faisant tourner des tonneaux fermés contenant du mercure, du minerai, de l'eau et des disques de fer, qui réduisent les sulfures en poudre impalpable; l'or, dégagé de sa gangue, s'unit au mercure.

L'or extrait de l'amalgame ou des cuivres et plombs aurifères n'est point pur; on l'affine comme on l'a indiqué à l'affinage des métaux précieux.

1859. **Production de l'or.** — La production totale de l'or en 1869 est

[1] Le Rhin charrie des sables aurifères, exploités entre Bâle et Manheim avec très-peu de profit. Il faut, en effet, laver 4000 mètres cubes de sable (7 millions de kilogrammes) pour extraire un kilogramme d'or valant environ 3000 francs. Les paillettes d'or sont tellement petites, qu'il en faut de 17 à 22 millions pour en former un kilogramme. Les sables de l'Oural sont 1300 fois plus riches que ceux du Rhin, et ceux des *placers* de la Californie et de l'Australie en contiennent encore davantage; aussi sont-ils très-avantageusement exploités.

évaluée à 1500 millions de francs qui se répartissent de la manière suivante :

Amérique.	786,250,000
Russie.	112,250,000
Europe (sans la Russie).	37,500,000
Asie et Afrique.	52,500,000
Nouvelle Zélande et Tasmanie. . .	63,750,000
Australie, Nouvelle Galles du Sud.	414,375,000
Divers pays.	33,375,000
	1,500,000,000

qui représentent au prix actuel de l'or, 3434 francs le kilogramme, une production annuelle supérieure à 430.000 kilogr. d'or fin.

ARGENT.

L'argent natif est assez rare, quoique très-disséminé à la surface du globe; le sulfure d'argent, le sulfoantimoniure, l'antimoniure, le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent, ordinairement mélangés à des substances étrangères, sont les minerais principalement exploités. On en extrait également des plombs et des cuivres argentifères par des procédés qui seront indiqués dans la métallurgie de ces deux métaux.

On connaît deux méthodes de traitement des minerais d'argent: dans chacune d'elles on transforme le sulfure en chlorure; on ajoute à la dissolution de ce chlorure dans le sel marin un métal capable de précipiter l'argent. On rassemble le métal en mettant la matière en contact intime avec le mercure, et l'on obtient un amalgame d'où il est facile de retirer l'argent par distillation. Mais ces deux méthodes diffèrent singulièrement par les moyens que l'on met en œuvre pour obtenir ces diverses réactions.

1840. **Méthode saxonne.**— On exploite en Saxe des minerais sulfurés, riches en pyrites, dont on sépare autant que possible tout le sulfure de plomb et de cuivre, que l'on traite à part, et l'on en compose des tas dont la teneur moyenne en argent est de 160 à 240 grammes par quintal, et contenant de 34 à 35 pour 100 de pyrite. On y ajoute 10 pour 100 de sel marin et l'on grille le mélange dans un four à réverbère. Par suite de la combustion des pyrites, il se produit de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique ; ce dernier décompose le sel marin et forme du sulfate de soude; le chlore du sel décomposé s'unit à l'argent et donne naissance à un chlorure d'argent, Il se forme en outre du sulfate et de l'oxyde de fer.

Le minerai grillé, criblé et moulu, est introduit dans de grands tonneaux, que l'on peut faire tourner autour de leur axe. On y met 10 quintaux de minerai, 3 à 5 quintaux d'eau et 30 à 35 kilogrammes de plaques de fer forgé : après une heure de rotation, on y ajoute 50 kilogrammes de mercure et l'on fait tourner de nouveau pendant seize ou dix-huit heures. Dans la première partie de l'opération, le fer précipite l'argent du chlorure d'argent dissous dans l'excès de sel marin restant ; dans la

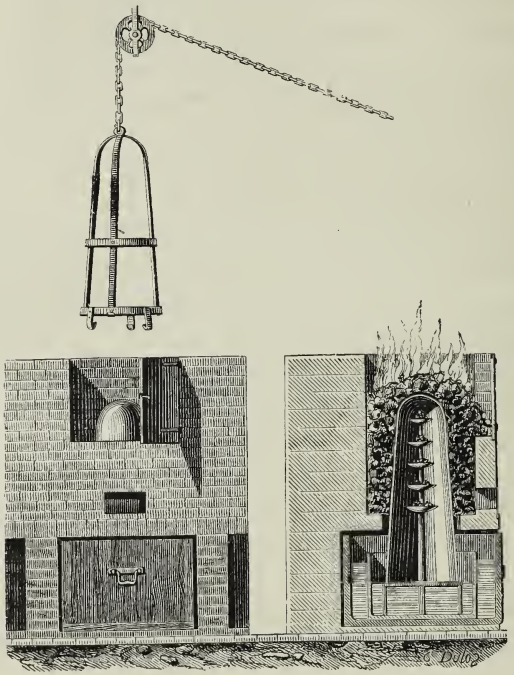


Fig. 182.

seconde, le mercure réunit l'argent et s'amalgame avec lui. L'amalgame soutiré est filtré et donne un produit solide contenant 82 à 83 de mercure et 17 à 18 pour 100 d'argent et d'autres métaux. Pour en retirer l'argent. on le soumet à la distillation ; cette opération s'effectue dans une grande cloche en fonte qui plonge dans l'eau par sa partie inférieure et dont la partie supérieure peut être entourée de charbons ardents (*fig.* 182). Dans l'axe de cette cloche on place une espèce d'étagère en fonte sur laquelle sont disposés les morceaux d'amalgame. Quand la cloche s'échauffe, le mercure distille et va se condenser dans la partie inférieure refroidie.

L'argent qui reste sur les plateaux contient environ 28 pour 100 de cuivre et 3 pour 100 de plomb ; on le fond à l'air, pour oxyder le plomb et quelques autres matières oxydables, et on l'amène, par quelques fusions, à ne plus contenir que 25 pour 100 de cuivre ; on le livre ordinairement au commerce au titre de 750 millièmes.

1841. **Méthode américaine.** — Au Mexique, au Pérou et au Chili, le combustible est rare, et les minerais, mélanges de sulfures simples ou doubles et de chlorures, sont encore plus pauvres qu'à Freyberg ; on ne peut donc produire la chloruration du sulfure qu'ils contiennent par le sel marin à chaud.

On réduit le minerai en poudre fine et l'on étend de 500 à 600 quintaux sur une aire en pierre, où on le fait piétiner par des chevaux, après y avoir ajouté quelques centièmes de sel marin et de l'eau. Au bout de quelques jours, le mélange est devenu intime, on ajoute 4 centièmes de pyrite cuivreuse grillée (magistral), on fait piétiner de nouveau et l'on introduit une première portion de mercure dans le mélange. Après quinze jours environ, le mercure a dissous assez d'argent pour constituer une masse brillante ; on remet du mercure et, quelques jours plus tard, une troisième et dernière portion. L'opération terminée (elle dure plusieurs mois), on lave toutes les boues, pour séparer le mercure des parties terreuses ou solubles que l'eau enlève ; on en retire l'argent à peu près de la même manière qu'à Freyberg.

Voici les principales réactions qui se produisent dans cette longue opération. Le magistral contient une certaine quantité de sulfate de cuivre (10 pour 100 environ), qui se transforme, au contact du sel marin, en chlorure de cuivre, CuCl, et en sulfate de soude ; le chlorure de cuivre cède la moitié de son chlore à l'argent natif et réagit sur le sulfure pour produire du chlorure d'argent et du sulfure de cuivre ; le chlorure d'argent se dissout dans le sel marin, d'où le mercure précipite l'argent qui se dissout dans l'excès de mercure.

1842. **Comparaison des deux méthodes.** — Les différences entre les deux procédés sont faciles à saisir. Le mode de chloruration du minerai est différent, la méthode américaine exigeant l'emploi du chlorurant à froid. A Freyberg, la dissolution de chlorure d'argent dans le sel marin est précipitée par le fer, et le mercure n'y intervient que comme dissolvant de l'argent ; en Amérique, le mercure sert à la fois à précipiter le métal et à le recueillir ; par conséquent, il y a théoriquement 100 kilogrammes de mercure qui vont prendre la place de 108 kilogrammes d'argent, et qui sont nécessairement perdus. Toutefois l'expérience mon-

tre que la production de 100 kilogrammes d'argent nécessite une perte de 130 kilogrammes de mercure ; il y a donc une partie du mercure altéré par des réactions secondaires. C'est qu'en effet la chloruration du minerai ne se produit complétement qu'à la condition de mettre un excès de chlorure de cuivre ; mais ce corps, en présence du mercure, lui cède la moitié de son chlore et le transforme en sous-chlorure ; aussi est-on obligé de surveiller avec le plus grand soin la marche de l'amalgamation ; si le mercure est trop fluide, parce qu'il ne rencontre pas d'argent, on ajoutera du magistral, mais si on en ajoute trop, le mercure se divise et prend une couleur gris foncé, parce qu'une notable portion de ce métal passe à l'état de chlorure ; il faut alors détruire l'excès de magistral, en ajoutant de la chaux. Aucun inconvénient de ce genre ne se produit en Saxe, parce que toutes les opérations y sont nettement séparées, au lieu de s'effectuer toutes dans le même appareil et presque d'une manière continue, comme en Amérique.

1843. **Production de l'argent.** — En 1860, les diverses exploitations d'argent en Europe ont donné

		Report. . . .	146,229 kilog.
Angleterre.	21,333 kilog.	Espagne..	80,000 —
France.	48,600 —	Italie..	300 —
Prusse.	11,600 —	Hanovre et Brunswick.	11,312 —
Autriche.	34,137 —	Saxe.	27,543 —
Russie.	20,429 —	Nassau.	3,213 —
Suède.	10,130 —	Autr. États de l'Europe	403 —
A reporter. .	146.229 kilog.	Total. . . .	268,800 kilog.

représentant une valeur d'environ 50 millions de francs (220 fr. le kil.)

La production de l'argent en Amérique est plus considérable ; mais les renseignements sont moins certains. En 1830 le Mexique seul a fourni pour 140 millions de francs d'argent, mais la production a baissé depuis. En 1848 la Bolivie et le Pérou ont produit pour 45 millions de francs de ce métal.

MÉTALLURGIE DU MERCURE.

Le seul minerai de mercure important est le sulfure ou *cinabre* ; on trouve néanmoins des globules de mercure natif en faible quantité au milieu des filons de cinabre. En Europe, les mines les plus productives de mercure sont celles d'Almaden (Espagne) et d'Idria (près de Trieste) ; puis vient celle du duché de Deux-Ponts. La Chine, le Japon en possè-

dent d'importantes, mais on manque de renseignements sur leur exploitation.

La métallurgie de mercure repose sur deux réactions bien simples; si le sulfure est exempt de calcaire, on le grille comme à Almaden et à Idria, et on le transforme en acide sulfureux et en mercure qui se volatilisent, $HgS + 2O = Hg + SO^2$; il ne reste plus qu'à condenser le métal; mais, quand la gangue du minerai est calcaire (Deux-Ponts), on le distille dans des cornues de terre munies de récipient; il se dégage du mercure, et il reste dans la cornue un mélange de sulfate de chaux et de sulfure de calcium :

$$4HgS + 4CaO = CaO,SO^3 + 3CaS + 4Hg.$$

1844. **Appareil d'Almaden.** — Cet appareil (*fig.* 183) se compose

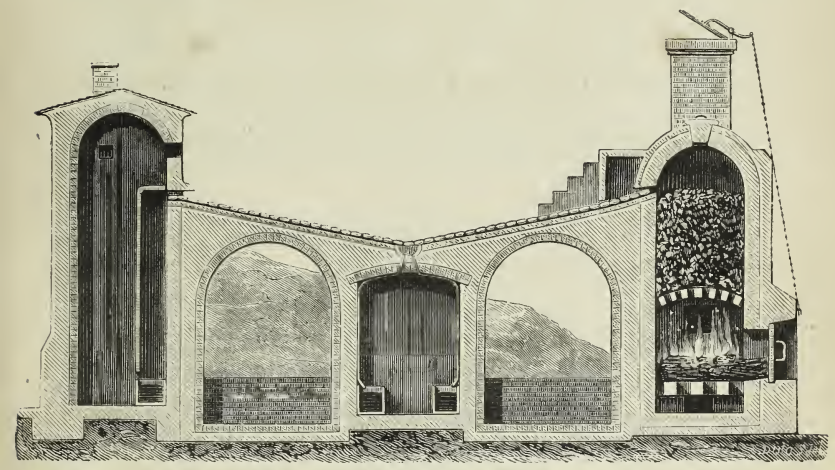


Fig. 183.

d'un four, à la partie inférieure duquel on brûle des fagots; la flamme traverse des ouvertures pratiquées dans une voûte en briques sur laquelle on a placé le minerai en fragments, et passe à travers les intervalles qu'ils laissent entre eux. Le grillage s'effectue; l'acide sulfureux, la vapeur du mercure et les produits de la combustion du foyer se rendent, par une ouverture latérale pratiquée dans la partie supérieure du four, dans des allonges en terres (aludels) engagées les unes dans les autres et posées sur une terrasse à double pente, et de là vont se rendre dans une grande chambre de condensation. Le mercure qui se condense dans les aludels tombe dans une rigole placée au point le plus bas de la terrasse et se rend dans des bassins où il s'accumule; mais la

majeure partie du métal se dépose dans les chambres de condensation. On le recueille et on l'enferme dans des bouteilles en fer pour le livrer au commerce.

1845. **Appareil d'Idria.** — A Idria, les aludels sont remplacés par de grandes chambres de condensation placées de chaque côté du fourneau; la figure 184, qui représente cette disposition, n'a d'ailleurs pas besoin d'explication particulière.

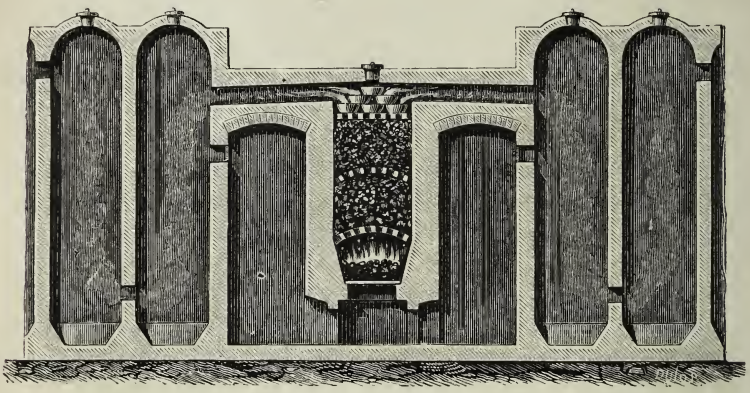


Fig. 184.

1846. **Production du mercure.** — La production de ce métal s'élève à 3,500,000 kilogrammes, dont la majeure partie est fournie par les mines de New-Almaden (2 millions), et d'Almaden (1,100,000 kilogrammes). Le prix de ce métal est d'ailleurs très-variable.

MÉTALLURGIE DU PLOMB.

C'est de la galène que s'extrait tout le plomb livré au commerce; mais les procédés d'extraction varient avec la nature des gangues qui accompagnent le minerai et avec sa richesse; on peut toutefois le ramener à deux méthodes principales, qui sont : 1° la méthode par réaction; 2° la méthode par réduction.

1847. **Méthode par réaction.** — Cette méthode, qui s'applique aux galènes riches et peu siliceuses, est fondée sur quelques réactions que nous allons rappeler : 1° le grillage de la galène la transforme en oxyde et sulfate de plomb; 2° à une température élevée, le sulfure de plomb

métallique et de l'acide sulfureux, comme l'indiquent les réactions suivantes :

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO^2,$$
$$PbO.SO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2.$$

On grille à la chaleur du rouge sombre de la galène finement pulvérisée, étendues en couches minces sur la sole d'un four à réverbère, fortement déprimée en son milieu (*fig.* 185) ; après quelques heures de

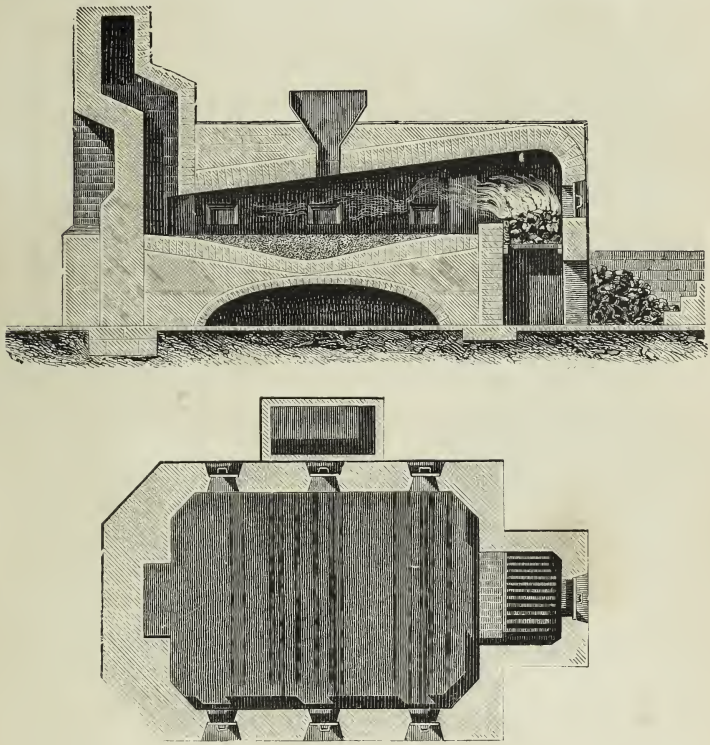


Fig. 185.

chauffe, on mélange, avec des ringards en fer que l'on peut introduire par des portes latérales, les parties oxydées avec celles qui ne le sont pas ; on ferme toutes les ouvertures et l'on donne un bon coup de feu ; il se produit alors du plomb métallique qui s'écoule dans un bassin de réception en même temps qu'une matte très-fusible de sous-sulfure de plomb, provenant de la combinaison d'une portion du métal avec le sulfure non altéré ; ces mattes sont grillées de nouveau dans le four à réverbère.

Ce procédé est pratiqué à Poullaouen en Bretagne, en Angleterre et en Carinthie; mais dans le Harz, où les galènes sont très-siliceuses, une portion notable du plomb passerait nécessairement à l'état de silicate; on a recours alors à la méthode de réduction.

1848. **Méthode par réduction.** — Elle repose sur ce fait, que le fer, mis en présence de la galène à une température élevée, s'empare de son soufre et met le plomb en liberté. On fond alors le minerai avec de la grenaille de fer et des fondants convenables dans un fourneau à cuve.

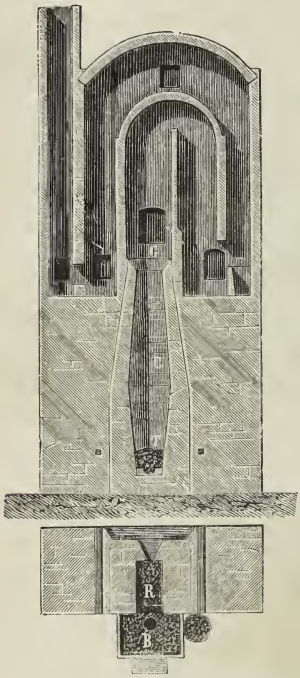


Fig. 186.

Ce fourneau (fig. 186), de 6 à 7 mètres de haut et de 1 mètre de large dans sa plus grande dimension, est composé de deux cônes en maçonnerie réfractaire, superposés par leur large base, qui forment la *cuve;* on donne le nom de *gueulard* à l'ouverture supérieure du fourneau G; pour le traitement du plomb, cette ouverture est surmontée d'une cheminée sinueuse, destinée à condenser les vapeurs plombifères qui se dégagent du fourneau; à sa partie inférieure, l'une des quatre parois du fourneau s'arrête à quelques décimètres au-dessus du fond, de sorte que le fond du fourneau peut être prolongé au dehors. Ce fond est formé par deux pierres de grès disposées en gouttière et recouvertes d'un mélange d'argile et de charbon; il forme un bassin dont une partie R est inférieure au fourneau, et l'autre, plus spacieuse, est extérieure, B. Cette dernière peut communiquer par un trou de coulée avec un réservoir plus petit (creuset). Enfin on fait arriver, au moyen de deux tuyères en fer qui pénètrent dans la paroi du fourneau opposée à celle qui est ouverte, le courant d'air d'une machine soufflante.

On introduit, par une ouverture pratiquée un peu au-dessus du gueulard, le minerai mélangé et le combustible; dans les parties inférieures, où la température est plus élevée, la réduction du sulfure et la vitrification des gangues s'effectuent; il coule donc des scories et du plomb dans le bassin R, pendant toute la durée de l'opération. On enlève les

scories, et lorsqu'il est plein de produits métalliques, on établit la communication entre le réservoir B et le creuset; la matière se rend dans le creuset et s'y divise en deux couches; l'inférieure est du plomb fondu, la supérieure est composée de sous-sulfure de plomb, Pb^2S, et de divers sulfures métalliques, et notamment de sulfure de fer. Ces matières, qui se solidifient les premières, sont retirées à part, et le plomb fondu est puisé avec une cuiller en fer et coulé en lingots. Les mattes sont grillées, puis fondues avec un peu de grenaille de fer et des scories plombeuses, dans un fourneau à peu près droit (fourneau à manche); dans la première opération, on élimine la majeure partie du soufre et l'on transforme le fer en oxyde; dans la fusion, cet oxyde se combine à la silice des scories et donne un silicate de protoxyde de fer, fusible et irréductible par le charbon. Le plomb oxydé est réduit par le charbon et le sulfure par le fer. On obtient ainsi une nouvelle quantité de plomb, une nouvelle matte et une scorie ferrugineuse. La nouvelle matte est soumise au même traitement. De cette manière, on enlève peu à peu presque tout le plomb et le fer qu'elle contient, tandis que le cuivre contenu dans le minerai se concentre dans une dernière matte (matte cuivreuse), que l'on traite comme minerai de cuivre.

TRAITEMENT DU PLOMB ARGENTIFÈRE.

Les galènes à petites facettes, traitées par les deux méthodes précédentes, donnent du plomb argentifère (plomb d'œuvre), d'où l'on retire l'argent soit par coupellation quand le plomb contient au moins 1/5000 d'argent et qu'on trouve un écoulement facile des litharges, soit par deux procédés très-remarquables connus sous les noms de *pattinsonage* et de *zingage* qui permettent de séparer l'argent en laissant du plomb doux pouvant être immédiatement livré au commerce.

1849. **Coupellation.** — Nous avons indiqué, dans les essais d'argent, la théorie de la coupellation (1013); l'opération industrielle ne diffère de celle des laboratoires qu'en ce que la litharge, au lieu de s'imbiber dans la coupelle, s'écoule au dehors du fourneau au fur et à mesure de sa production.

Le fourneau de coupellation (*fig.* 187) est un four à réverbère dont la sole est une calotte sphérique, et la voûte, un couvercle en tôle mobile à l'extrémité d'une grue. La partie inférieure du four est en briques recouvertes de lits de scories, que l'on revêt de couches de marne tassée

avec soin, de manière à être imperméable à la litharge. Cette couche de marne constitue la *coupelle*. Le four présente un foyer latéral ; pour chauffer la coupelle au début, on introduit du plomb, et, lorsqu'il est bien fondu, on dirige sur la surface du bain le vent de deux forts soufflets ; l'oxydation commence et dégage bientôt assez de chaleur pour qu'on n'ait plus besoin de la chaleur du foyer. La surface du bain se recouvre d'abord d'une poussière d'oxyde noir (*abstrichs*), que l'on enlève ; puis l'oxyde fond. On le fait écouler au fur et à mesure qu'il se

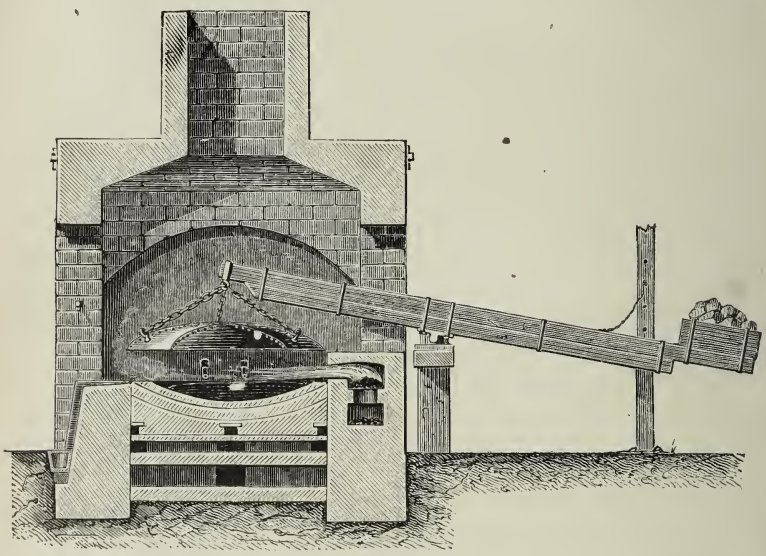


Fig. 187.

produit, en entaillant la coupelle, pour produire, dans la partie où le vent pousse la litharge, une rigole dont la hauteur est réglée par celle du bain métallique, de manière que ce bain soit toujours soumis à l'action directe de l'air. Les premières litharges entraînent avec elles les métaux étrangers, on doit les mettre à part ; celles qui suivent sont plus pures, elles sont livrées au commerce, ce sont les litharges marchandes. On continue ainsi jusqu'au moment où l'éclair apparaît ; l'ouvrier verse de l'eau chaude sur la sole pour refroidir l'argent, et enlève le gâteau solidifié. L'argent de coupelle contient 5 à 6 pour 100 de plomb, on doit nécessairement le raffiner, c'est-à-dire lui faire subir une nouvelle coupellation.

Les litharges qui ne sont pas livrées au commerce sont révivifiées ; on les fond au contact du charbon dans un fourneau droit (fourneau à

manche) analogue à celui qui sert dans la métallurgie de l'étain ; l'oxyde de plomb est réduit, et le métal est coulé en lingots pour les besoins du commerce.

1850. **Pattinsonagne.** — Ce procédé repose sur le fait suivant : Le plomb argentifère fondu se partage en se refroidissant en plomb, presque pur, qui se solidifie le premier en se refroidissant, et en un alliage plus fusible que le plomb et plus riche en argent que le plomb primitif.

On fait donc fondre le plomb d'œuvre dans une chaudière en fonte, on l'agite constamment pendant qu'il se refroidit et l'on enlève avec une cuiller en fer les cristaux de plomb, à mesure qu'ils se forment ; il reste une masse liquide d'autant plus riche en argent qu'on a enlevé plus de cristaux. Par plusieurs cristallisations successives, on arrive à concentrer dans une masse de plomb beaucoup plus petite à peu près la totalité de l'argent. Ainsi 1000 quintaux de plomb, contenant 13 kilogrammes d'argent, donnent après 3 cristallisations 155 quintaux de plomb contenant 11,660 d'argent. On ne coupelle que cette quantité de plomb pour en retirer l'argent, ce qui reste dans les 845 kilogrammes de plomb ne peut pas en être extrait économiquement par cristallisation.

1851. **Zingage.** — Lorsqu'on ajoute un peu de zinc à du plomb argentifère, le zinc s'empare de l'argent et monte à la surface sous forme d'écumes contenant un peu de plomb. Le plomb désargenté ne renferme plus alors qu'un demi p. 100 de zinc environ, mais cette petite quantité de zinc suffit pour altérer beaucoup la qualité du plomb.

On retire le zinc des écumes, soit en volatilisant le zinc, ce qui laisse un culot de plomb riche, soit en les soumettant à l'action de la vapeur d'eau surchauffée qui oxyde le zinc et donne un plomb riche contenant 1 à 2 p. 100 d'argent que l'on coupelle. Dans le premier procédé, le zinc en se volatilisant entraîne de l'argent, dans le second l'oxyde de zinc retient des grenailles de plomb argentifère, que l'on sépare par des lavages et par l'action de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout l'oxyde de zinc.

La masse de plomb contenant 1/2 p. 100 de zinc est débarrassée de ce métal par l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur le métal porté au rouge.

On emploie dans ce procédé 1 kilogramme de zinc pour 100 kilogrammes de plomb tenant 100 grammes d'argent et de 1 kil. 1/2 à 2 kilogrammes pour les plus fortes teneurs.

1852. **Production du plomb.** — Cette production peut être estimée de la manière suivante[1] :

Grande-Bretagne.	1868	72,000	
Espagne	1866	67,000	
États de l'Allemagne.. . .	1867	49,000	
France..	1868	27,400	
Sardaigne..	1867	23,000	
Belgique.	1867	10,000	
Grèce..	1869	8,000	(Exporté en Angleterre).
Autriche-Hongrie..	1867	7,000	

L'argent produit en France provient des mines de plomb argentifère ou des minerais importés ; nous mettons en regard dans le tableau suivant la production du plomb et de l'argent en France :

ANNÉES.	PLOMB.	VALEUR.	ARGENT.	VALEUR.
1866	23,600 tonnes.	11,960,000 fr.	32,410 kilog.	7,096,000 fr.
1867	27,800 —	13,210,000 fr.	41,030 —	8,996,000 fr.
1868	27,400 —	12,650,000 fr.	42,574 —	9,920,000 fr.

METALLURGIE DU CUIVRE.

Les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les carbonates et l'oxyde Cu^2O. On trouve aussi du cuivre natif en masses considérables au lac Supérieur. Ordinairement, le sulfure de cuivre est combiné au sulfure de fer et constitue les pyrites cuivreuses, toujours mélangées de pyrites de fer ; on le rencontre aussi à l'état de sulfure double de cuivre et d'antimoine (cuivre gris), ou de sulfures triples de cuivre, d'antimoine et de plomb, contenant ordinairement de l'argent.

Le traitement du cuivre oxydé et carbonaté est très-simple : on fond ces minerais au contact du charbon, dans un fourneau à cuve, avec des fondants appropriés, et l'on obtient du premier coup un cuivre impur ou cuivre noir, qu'on purifie facilement (1854).

1853. **Procédé ordinaire.** — Le traitement des minerais sulfurés, complexe en pratique, repose sur quelques réactions bien simples. On les soumet d'abord au grillage, qui a pour objet d'éliminer une portion du soufre à l'état d'acide sulfureux et de transformer partielle-

Ce tableau et le suivant sont empruntés à l'article « *Métallurgie du plomb* », du dictionnaire de chimie de M. Wurtz, où l'on trouvera beaucoup de détails intéressants qui ne peuvent trouver leur place ici.

ment les métaux en oxydes. Cette opération enlève naturellement l'arsenic ou l'antimoine contenu dans les minerais, l'acide arsénieux et l'oxyde d'antimoine étant volatils. On fond ensuite le minerai grillé avec une matière siliceuse, au contact du charbon; le charbon réduit l'oxyde de cuivre, qui s'unit aux sulfures non altérés et forme un sous-sulfure ou *matte* fusible. La silice s'unit aux terres et à l'oxyde de fer, et empêche la réduction de cet oxyde. Il faut donc qu'avec le minerai grillé il y ait assez de silice pour former du silicate de fer, et pas assez pour former du silicate de cuivre, car alors le protoxyde de fer, base plus puissante que l'oxyde de cuivre, passe seul dans la scorie, et tout le cuivre de l'oxyde réduit va dans la matte, qui gagne le fond du fourneau où l'on opère la fusion et se sépare facilement de la scorie plus légère.

La matte ainsi obtenue renferme donc moins de fer et de soufre que le minerai primitif; on la soumet à un nouveau grillage, qui élimine du soufre, et l'on fond, comme précédemment, avec des matières siliceuses, qui éliminent du fer. Ces opérations, répétées huit ou dix fois, donnent enfin une matte contenant si peu de fer et de soufre, qu'elle commence à être malléable; on a alors le *cuivre noir*, qu'il faut soumettre au raffinage.

Ordinairement on opère la fusion des minerais dans un fourneau à cuve, muni à sa partie inférieure de deux bassins de réception, qui reçoivent tour à tour les produits liquides qui s'écoulent du fourneau. Lorsque l'un de ces bassins est plein, on met le four en communication avec l'autre, et, pendant que celui-ci se remplit, on sépare dans le premier la scorie liquide de la matte, que l'on enlève sous forme de disques à mesure qu'ils se solidifient.

1854. **Raffinage du cuivre noir.** — Le cuivre noir est fondu dans un four à réverbère (*fig.* 188) dont la sole est recouverte par de la brasque fortement tassée; on dirige sur toute la surface du bain le vent de deux tuyères; le soufre, le plomb et le fer contenus dans le cuivre noir s'oxydent les premiers et forment une scorie et des crasses que l'on enlève; quand le cuivre est dépouillé de ses métaux étrangers, il se forme une scorie rouge très-riche en sous-oxyde. On juge, d'ailleurs, de la marche du raffinage en plongeant de temps en temps une tige de fer dans le bain métallique, de manière à retirer une petite masse de cuivre, dont on constate les qualités physiques. L'affinage terminé, on fait couler le cuivre dans des bassins extérieurs, on le refroidit en versant un peu d'eau à la surface. On solidifie ainsi une

couche superficielle, qu'on enlève sous forme de disques d'une belle couleur rouge ; et l'on recommence cette opération jusqu'à ce que le bassin soit vidé.

On remplace souvent le four à réverbère par un petit foyer, sorte de calotte sphérique garnie de brasque, dans laquelle on active la com-

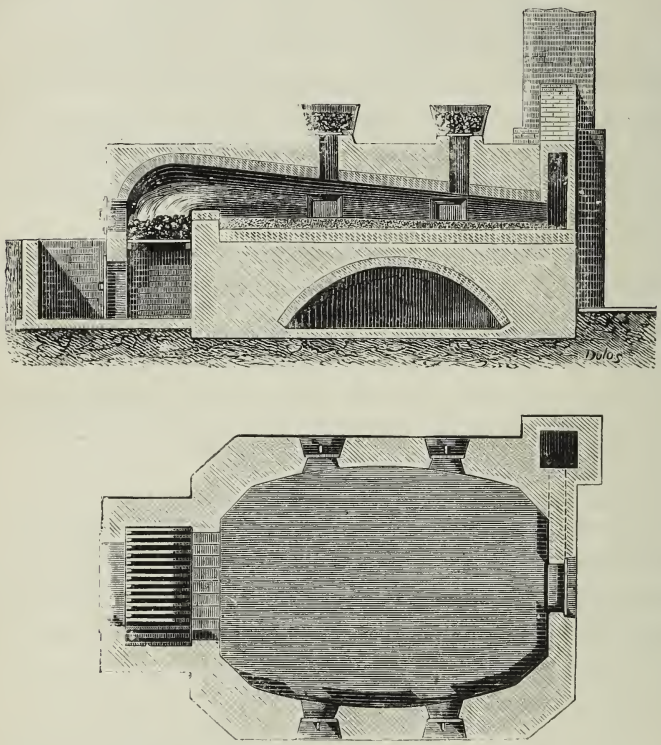


Fig. 188.

bustion du charbon par le vent d'une tuyère. On y fond du cuivre noir au contact du charbon, et, quand la matière est bien fondue, on l'affine, comme précédemment, par le courant d'air de la tuyère. L'opération terminée, on retire le cuivre du petit foyer, par disques, en projetant de l'eau à la surface du bain métallique.

Les disques de cuivre portent le nom de *rosettes*, à cause de leur couleur ; ils sont formés de cuivre cassant, parce que ce métal contient une petite quantité d'oxyde de cuivre dissous ; pour lui donner la malléabilité du cuivre du commerce, il faut lui enlever cet oxyde ; cette opération est une des plus délicates de la métallurgie du cuivre. On

fond le cuivre dans un foyer semblable à celui qui sert à l'affinage du cuivre noir, et l'on recouvre la surface du métal de charbon de bois destiné à réduire l'oxyde; il faut saisir l'instant où la réduction est complète et couler rapidement le cuivre, sans cela du charbon se dissout dans le métal et le rend cassant. Si cette circonstance se produisait, il faudrait réoxyder le cuivre et le réduire de nouveau.

1855. **Procédé anglais.** — L'Angleterre fabrique à elle seule la moitié du cuivre employé dans le commerce, en exploitant les minerais de son sol et ceux qui proviennent de beaucoup de pays étrangers (Chili, Pérou, Afrique, etc.). Le traitement des minerais s'effectue dans des fours à réverbère fortement chauffés, où l'on fond simultanément des quantités convenables de sulfures de cuivre grillés et du cuivre oxydé ou carbonaté, avec un peu de fluorure de calcium, destiné à donner de la fluidité aux scories. L'oxyde et les sulfures de cuivre réagissent l'un sur l'autre et donnent un dégagement d'acide sulfureux, le cuivre se combine avec le sulfure excédant, tandis que l'oxyde de fer passe dans la scorie siliceuse. On obtient ainsi une matte fusible, que l'on fait couler dans un bassin latéral plein d'eau, où elle se divise en grenailles.

Ce produit, appelé *matte bronze*, à cause de sa couleur, contient environ 23 p. 100 de cuivre; il est soumis à un grillage très-complet et fondu avec des minerais riches en oxydes et contenant très-peu de sulfure; on y ajoute les scories très-riches en cuivre provenant de l'affinage et les battitures de cuivre de l'usine. L'opération s'effectue également dans un four à réverbère qui n'est pas muni de bassin, parce qu'il n'est plus utile de grenailler la matte. On fait couler celle-ci dans des rigoles, où elle se moule. On donne à ce produit le nom de *matte blanche*, c'est du sous-sulfure de cuivre, Cu^2S, à peu près exempt de fer. et contenant 73 p. 100 de cuivre.

La matte blanche, chauffée dans un four à réverbère au contact de minerais oxydés de cuivre exempt de sulfure, puis fondue après un grillage suffisant, donne du *cuivre brut*, plus pur que le cuivre noir, et des scories très-riches en cuivre, qui rentrent dans la préparation des mattes précédentes. Ces scories contiennent les métaux étrangers.

En résumé, le procédé anglais est nécessairement plus rapide que le procédé ordinaire, parce que l'addition des minerais oxydés de cuivre enlève du soufre aux minerais sulfurés et les enrichit en cuivre; par un choix et un dosage convenables de matières, on peut donc, après trois fusions, obtenir du cuivre presque pur.

1856. **Raffinage du cuivre brut.** — Cette opération s'effectue, sans addition de matière, dans un four à réverbère où l'on introduit jusqu'à 1,000 kilogrammes de cuivre. Sous l'influence oxydante de l'air, tous les métaux étrangers s'oxydent, ainsi qu'une portion du cuivre, et forment avec la silice de la sole un verre riche en sous-oxyde de cuivre; on enlève la scorie et l'on obtient du cuivre rosette, que l'on peut transformer dans le four même en cuivre malléable, en le mettant au contact du charbon et brassant la masse avec des branches de bois vert. En se décomposant, le bois donne des gaz qui font bouillonner la masse métallique et accélèrent son affinage, parce que toutes les parties de la masse métallique viennent successivement au contact du charbon et des gaz réducteurs.

TRAITEMENT DES CUIVRES ARGENTIFÈRES.

1857. Lorsque les minerais de cuivre contiennent de l'argent, on traite le cuivre noir par la méthode de la *liquation*, ou les dernières mattes par la méthode d'*amalgamation*.

1° *Méthode de liquation.* — On fond dans un petit fourneau à manche 3 parties de cuivre noir et 10 à 12 parties de plomb argentifère, s'il est possible; on coule l'alliage sous forme de disques, que l'on chauffe ensuite à une température inférieure à celle de leur fusion. L'alliage se *liquate*, c'est-à-dire qu'il se partage en plomb plus fusible qui entraîne l'argent et un peu de cuivre, et en une masse spongieuse solide de cuivre contenant un peu de plomb. Le plomb argentifère est coupellé; le cuivre plombeux est affiné comme le cuivre noir.

2° *Méthode d'amalgamation.* — On pulvérise finement les mattes et on les grille avec soin après les avoir mélangées avec un peu de sel marin et de calcaire. L'argent est chloruré et traité par le mercure, comme dans le procédé de Freyberg; le calcaire sert à empêcher la production d'une trop grande quantité de sulfate de cuivre, qui serait réduit par le fer et donnerait un amalgame d'argent trop riche en cuivre. Les résidus de l'amalgamation sont fondus et donnent du cuivre noir.

1858. **Production du cuivre.** — La production du cuivre en Europe et aux États-Unis s'est élevée en 1861 à 418,000 quintaux métriques représentant une valeur de 105 millions de francs (250 francs le quintal environ).

L'Angleterre en fournit à elle seule plus de 150,000 quintaux, les États-Unis 50,000 environ.

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN.

1859. Le seul minerai d'étain est le bioxyde, facile à réduire par le charbon ou l'oxyde de carbone; il forme des filons dans les roches granitiques, mais le plus souvent il est dans les sables provenant de la désagrégation de ces roches. Les principaux gisements d'étain se trouvent en Saxe, en Bohême, dans le comté de Cornouailles, dans les Indes et en Australie. Il en existe en Bretagne, mais on ne l'a guère exploité jusqu'ici.

Les sables stannifères se lavent assez facilement, à cause de la densité considérable de l'oxyde, pour que l'on puisse les exploiter lorsqu'ils contiennent 1/2 p. 100 d'oxyde. La matière lavée est soumise à un grillage, afin d'oxyder les sulfures et arsénio-sulfures divers qui accompagnent souvent l'oxyde; en bocardant la matière, les produits oxydés se réduisent en poussière, tandis que l'oxyde d'étain, qui est très-dur, reste à peu près inaltéré; un nouveau lavage donne alors un minerai qui peut contenir jusqu'à 50 p. 100 d'étain [1].

On fond ce minerai dans un fourneau à manche, de 3 mètres de hauteur (5 à 6 en Angleterre) (*fig.* 189), où l'on fait arriver le vent d'une tuyère. Les parois de la cuve sont en granit, et le fond est d'une seule pierre convenablement façonnée; les matières fondues s'écoulent du fourneau dans un creuset extérieur, garni intérieurement de brasque; un trou de coulée pratiqué à la partie inférieure, le fait communiquer avec une marmite en fonte. L'oxyde d'étain, chargé avec le combustible par couches alternatives, est réduit par l'oxyde de carbone du fourneau; l'étain fondu et les scories se rendent dans le creuset exté-

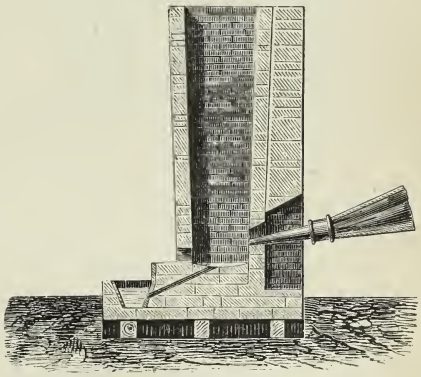


Fig. 189.

[1] L'étain est souvent mélangé de wolfram qu'on ne peut en séparer que par un traitement chimique consistant à chauffer le mélange des deux minerais avec du carbonate de soude; le wolfram se transforme en tungstate de soude soluble dans l'eau et oxyde de fer de densité assez faible pour être séparé de la cassitérite par des lavages ultérieurs.

rieur ; on enlève les scories, et, lorsque le creuset est rempli de métal, on débouche le trou de coulée, et l'étain se rend dans la marmite, où on l'agite en y plongeant un bâton de bois vert. Cette opération a pour but de faire monter les *crasses* à la surface du bain et de réduire l'oxyde d'étain dissous. On le laisse ensuite refroidir, et, lorsqu'il est près de se solidifier, on enlève l'étain avec des cuillers de fer et on le met en lingots ; celui qui se trouve à la partie supérieure est plus pur ; celui qui reste dans le fond de la chaudière contient des métaux étrangers.

On peut, d'ailleurs, purifier l'étain en chauffant lentement ce métal sur la sole inclinée d'un four à réverbère; l'étain pur fond le premier et s'écoule, il reste sur la sole un alliage contenant une certaine quantité d'étain et tous les métaux étrangers. En répétant deux fois cette opération, on obtient de l'étain très-pur.

1860. **Production de l'étain.** — L'Angleterre produit annuellement 86,000 quintaux d'étain ; l'Inde (Malacca, Banca, etc.), 40,000 quintaux environ ; la Saxe et la Bohême, 2,000 quintaux au plus. L'Australie en produit actuellement de grandes quantités ; aussi depuis quelques années son prix a-t-il considérablement baissé. Il vaut actuellement 220 francs le quintal métrique; tandis que son prix s'élevait à plus de 350 francs avant la découverte des gisements australiens. La France en consomme près de 20,000 quintaux.

MÉTALLURGIE DU ZINC.

On extrait le zinc de la blende (sulfure de zinc) et principalement de la calamine (carbonate de zinc), que l'on trouve en Silésie, à la Vieille-Montagne (près de Liége) et en Angleterre.

La théorie du traitement métallurgique du zinc repose sur le fait de la réduction de l'oxyde de zinc par le charbon à une température élevée. L'oxyde de zinc provient soit de la calcination de la calamine, soit du grillage de la blende. Cette réduction de l'oxyde par le charbon a lieu par divers procédés que nous allons indiquer rapidement.

1861. **Procédé anglais ou** *per descensum.* — Dans un four circulaire on place un certain nombre de creusets dont le fond, percé d'un trou, est muni d'un tube en fer qui traverse la sole du four et vient déboucher dans un vase en tôle extérieur (*fig.* 190). Chaque creuset est

chargé par une ouverture pratiquée dans la voûte du four; on a soin seulement de boucher l'extrémité supérieure du tube par un tampon de bois, afin d'empêcher le minerai mélangé de charbon de tomber par le tube; on ferme le creuset avec un couvercle luté à l'argile, et l'on chauffe fortement; le zinc dégagé traverse le tampon, rendu poreux par la carbonisation, et va se condenser dans les récipients extérieurs.

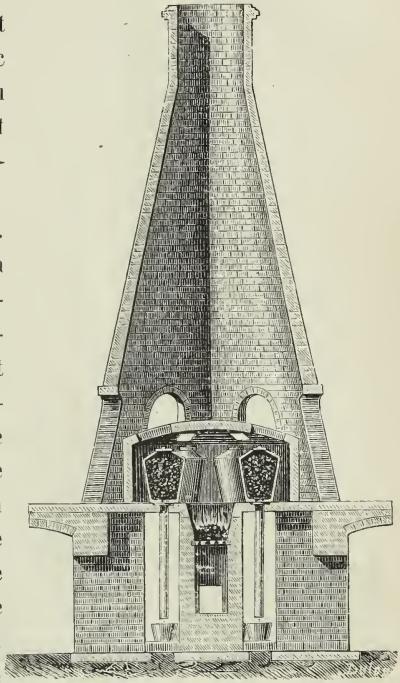


Fig. 190.

1862. **Procédé** *per ascensum*. — On l'emploie en Silésie et à la Vieille-Montagne sous deux formes différentes. En Silésie, le mélange d'oxyde et de charbon est chauffé dans des espèces de moufles en terre cuite, de 1 mètre de longueur sur 50 centimètres de hauteur; chaque moufle porte à sa partie inférieure une ouverture qui sert à enlever le résidu de l'opération; la partie supérieure est munie d'un récipient en terre, courbé à angle droit et munie d'une ouverture par laquelle on introduit le mélange au moyen d'une poche en fer. Les ouvertures bien lutées, on chauffe la cornue pendant vingt-quatre heures; tout le zinc distille et va s'écouler par l'ouverture inférieure de l'allonge.

A la Vieille-Montagne, on réduit le minerai dans des fourneaux composés de quatre fours accolés. Chacun de ces fours (*fig.* 191) a la forme d'une arche dans l'intérieur de laquelle on dispose, sur huit rangées environ, quarante cylindres de terre réfractaire de $1^{m},10$ de longueur, fermés à un bout et munis d'une allonge en terre composée de deux tubes coniques qui s'emboîtent exactement. Chaque arche est chauffée par un foyer placé au-dessous du four, et la flamme y pénètre par des ouvreaux pratiqués dans la voûte du foyer, et se rend, après avoir chauffé les cornues, dans une cheminée centrale divisée en quatre compartiments, correspondant à chacun des fours.

On introduit le mélange de calamine et de charbon dans les tubes à

l'aide d'une pelle demi-cylindrique en tôle, on dispose l'allonge et l'on pousse le feu; bientôt le zinc distille, une grande partie se condense dans l'allonge en terre, mais il se dégage des fumées blanches d'oxyde de zinc, par suite de la combustion d'une certaine quantité de zinc distillé. L'opération terminée, on enlève l'allonge, que l'on brise, s'il est nécessaire, pour retirer le zinc, on nettoie le tube, que l'on recharge de nouveau, et l'opération recommence. On obtient dans chaque four 300 kilogrammes de zinc par vingt-quatre heures.

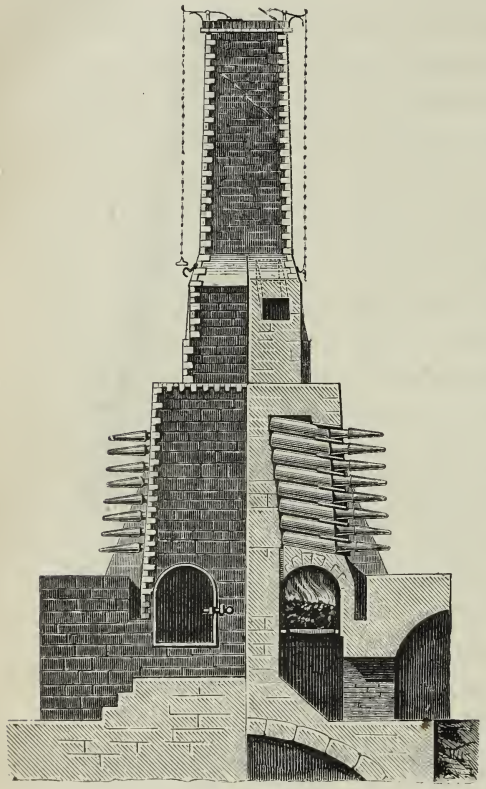


Fig. 191.

1863. **Production du zinc.** — En 1861, on produisait en Europe 1,054,000 quintaux métriques de zinc; la Prusse en fournissait 540,000 quintaux et la Belgique 450,000 quintaux, le reste était fourni par l'Angleterre, la France et l'Espagne; au prix de 60 francs le quintal métrique, la production du zinc représentait une valeur de 62,000,000 de francs.

1864. **Extraction du cadmium.** — La calamine exploitée en Silésie contient du cadmium, plus facile à réduire et plus volatil que le zinc; aussi se dégage-t-il le premier et vient-il brûler à l'air avec les premières portions de zinc dégagées. Ce mélange d'oxydes constitue une matière brunâtre contenant 5 à 6 p. 100 de cadmium; en le mélangeant avec du charbon et chauffant seulement au rouge, on réduit l'oxyde de cadmium qui distille, tandis que l'oxyde de zinc reste presque tout entier dans la cornue. Cette opération, répétée plusieurs fois, donne un métal à peu près pur, qu'on sépare du zinc par l'acide sulfhydrique.

MÉTALLURGIE DU FER. FONTES, ACIERS.

1865. Les minerais de fer exploités sont les oxydes plus ou moins mélangés d'argile ou de silice, et le carbonate; leur traitement repose sur un petit nombre de faits bien simples.

On sait que les oxydes de fer sont facilement réduits par l'oxyde de carbone; si donc on chauffe les oxydes de fer à peu près purs au contact d'un excès de charbon, on réduira le métal et l'on obtiendra une espèce d'éponge dont on pourra rapprocher les molécules par le battage. Si l'oxyde contient de la silice, une portion de l'oxyde s'unira à ce corps, et il tiendra à se former un silicate de fer ($2FeO,SiO^2$) très-fusible et irréductible par le charbon; dans ce cas, en battant l'éponge, on chassera la scorie et l'on obtiendra facilement le métal; mais on voit qu'alors le rendement du minerai en fer sera singulièrement amoindri par la présence de la silice. Ordinairement la gangue est argileuse, mais dans ce cas, une portion de l'oxyde de fer passe encore dans la scorie à l'état de silicate fusible d'alumine et de protoxyde de fer. On voit donc que cette méthode n'est applicable qu'aux minerais riches; mais pour les minerais qui contiennent 35 à 40 p. 100 seulement de fer mélangé à l'argile, on a recours au procédé suivant : on fond le minerai au contact du charbon, à une température élevée; le fer réduit se transforme en *fonte* fusible, qui se sépare de la scorie, à cause de son poids spécifique considérable; on ajoute au minerai, dont la gangue est ordinairement argileuse, une quantité convenable de carbonate de chaux (*castine*), de manière à déterminer la production d'un silicate double d'alumine et de chaux, bien plus fusible que les silicates simples d'alumine ou de chaux; si la gangue était calcaire, on y ajouterait alors de l'argile (*erbue*). La chaux donne non-seulement de la fusibilité à la scorie, mais elle a surtout pour but d'empêcher la production de silicate de fer irréductible par le charbon; elle permet donc d'extraire tout le fer contenu dans le minerai. Nous allons étudier en détail ces deux procédés connus sous les noms de méthode *catalane* et de méthode du *haut fourneau*.

1866. **Forges catalanes.** — La forge catalane (*fig.* 192) se compose d'un creuset quadrangulaire de 7 à 8 décimètres de profondeur, pratiqué dans un massif de maçonnerie en pierres sèches reliées avec de l'argile; on peut insuffler dans ce creuset, au moyen d'une tuyère inclinée de 35 à 40°, l'air d'une trompe ou de toute autre machine soufflante. On

remplit cette forge de charbon, et, quand il est bien allumé, on ajoute du charbon du côté de la tuyère et du minerai de l'autre côté, de manière que les masses soient contiguës, et à mesure que les deux masses s'affaissent, on ajoute du charbon.

L'air lancé par la tuyère brûle le charbon et donne de l'acide carbonique, qui est ramené par l'excès de charbon à l'état d'oxyde de carbone; ce gaz traverse l'oxyde de fer et le réduit; toutefois une portion de cet oxyde, se combinant à la silice, donne une scorie fusible et irréductible même par le charbon; le minerai descend peu à peu dans le creuset et se transforme dans une masse métallique spongieuse emprisonnant un peu de scorie; on la porte alors sous un puissant marteau (mail), du poids de 500 à 600 kilogrammes, dont les coups, en rapprochant les particules du fer, font jaillir la scorie. On forge ensuite la masse de fer et on façonne le métal en barres pour le livrer au commerce.

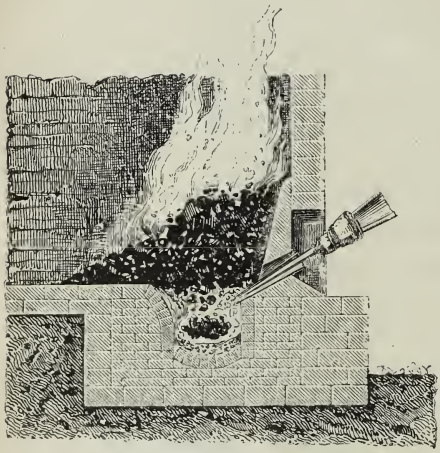


Fig. 192.

1867. **Haut fourneau.** — C'est au moyen du haut fourneau que l'on produit à peu près la totalité du fer employé aujourd'hui.

Ce fourneau (*fig.* 193) se compose, comme le fourneau à cuve, de deux troncs de cône accolés par leur base; mais ses dimensions sont bien plus considérables (de 10 à 20 mètres de hauteur). L'ouverture supérieure s'appelle le *gueulard*, c'est par là qu'on introduit le minerai et le charbon; la base commune des deux cônes s'appelle le *ventre;* le cône supérieur, la *cuve;* et l'inférieur, beaucoup moins allongé, les *étalages*. Au-dessous des étalages se trouve un espace prismatique rétréci, qu'on appelle l'*ouvrage;* c'est à sa partie inférieure que se trouvent les tuyères, au nombre de trois, qui amènent dans le fourneau le vent de puissantes machines soufflantes; au-dessous des tuyères se trouvent le creuset. Il est formé par trois côtés de l'ouvrage; mais le quatrième s'arrête à une certaine distance du fond du creuset, qui se prolonge au dehors du fourneau. On donne le nom de *tympe* à la paroi ouverte de l'ouvrage,

et le nom de *dame* à la pierre qui limite le creuset au delà de la tympe. Enfin un plan incliné part de la dame et sert, comme nous allons le voir, à l'écoulement des scories.

Le minerai, mélangé de *castine* et d'*erbue*, est introduit continuellement par le gueulard dans le fourneau, préalablement chauffé, en même temps que le coke ou le charbon de bois destiné à le réduire et à entre-

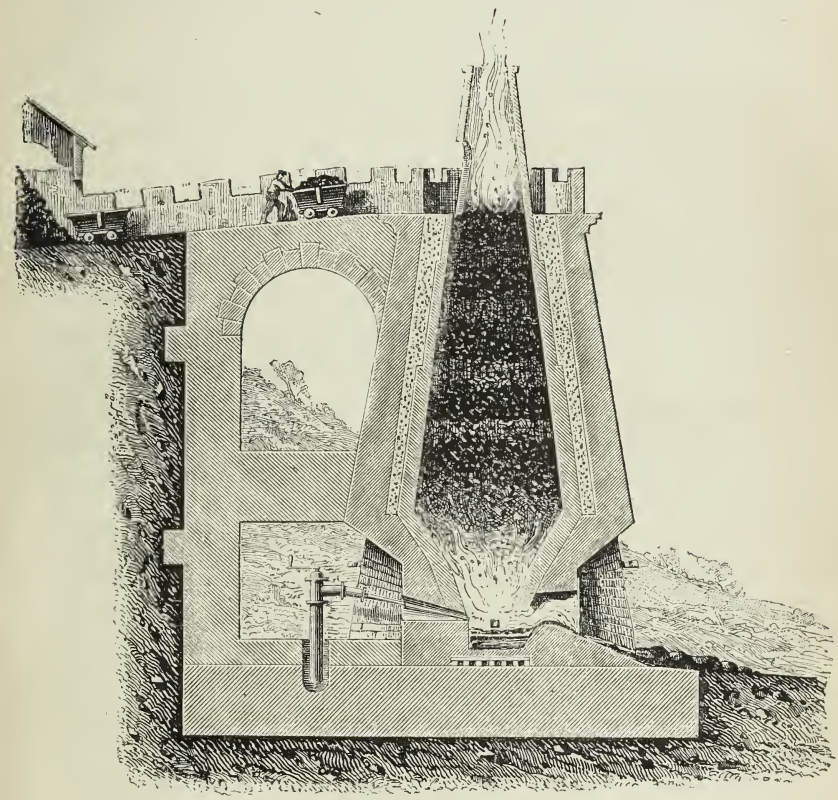


Fig. 195

tenir dans le fourneau la chaleur nécessaire aux réactions qui s'y produisent; les matières descendent peu à peu, et le creuset se remplit de fonte à sa partie inférieure et de scorie ou laitier à sa partie supérieure. Bientôt la couche de laitier atteint le niveau supérieur de la *dame* et coule le long du plan incliné, comme de la lave, on l'enlève avec des crochets, le volume de laitier produit est cinq ou six fois plus considérable que celui de la fonte; aussi n'est-ce qu'au bout de douze ou de vingt-quatre heures que le creuset est rempli de fonte. Au moyen d'une

ouverture pratiquée dans la dame et que l'on débouche quand le creuset est rempli, on fait couler le métal dans les canaux latéraux demi-circulaires, où il se solidifie; et l'on obtient ainsi la fonte en *gueuses* et en *gueusets*, suivant la longueur des cylindres; on arrête seulement le vent des tuyères pendant la coulée ; l'opération recommence immédiatement après, et continue ainsi plusieurs années, jusqu'au moment où il faut reconstruire ou réparer le haut fourneau.

1868. **Réactions qui se produisent dans le haut fourneau.** — Considérons d'abord la colonne d'air qui sort des tuyères et s'élève dans le haut fourneau. Elle rencontre du charbon dans l'ouvrage et le transforme en acide carbonique en produisant une température élevée, mais cet acide carbonique ne peut exister que si l'oxygène est en excès ; aussi, à mesure qu'il s'élève dans l'ouvrage et dans les étalages, il est réduit par le charbon en excès et passe à l'état d'oxyde de carbone. Cette transformation détermine l'absorption d'une certaine quantité de chaleur et, par conséquent, un abaissement de température dans la région du fourneau où elle s'effectue ; l'oxyde de carbone rencontre à son tour, dans le ventre et le bas de la cuve, de l'oxyde de fer qu'il réduit, et repasse partiellement à l'état d'acide carbonique ; il se dégage donc à l'extrémité du gueulard un gaz combustible contenant de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'azote et de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau apportée par l'air des tuyères, par le charbon incandescent.

Si maintenant nous examinons la marche descendante du minerai et du charbon, nous voyons que le minerai se dessèche dans le haut de la cuve, puis s'échauffe en descendant et arrive bientôt dans une couche où sa réduction par l'oxyde de carbone s'opère. Il se produit de l'acide carbonique qui s'ajoute à celui qui provient de la décomposition de la castine par la chaleur ; au ventre, au bas des étalages, les réactions se produisent ; le fer réduit se carbure, et la gangue se combine à la chaux; mais la fonte et la scorie ne fondent que dans l'ouvrage où la température est très-élevée ; les matières fondues passent rapidement devant les tuyères et tombent dans le creuset où le laitier préserve la fonte de l'oxydation. Quand on emploie le bois comme combustible, on cherche à produire la scorie la plus fusible ; mais pour le coke, qui contient du soufre, une portion de ce soufre entrerait dans la fonte si la scorie n'était pas très-basique ; il faut donc ajouter de la chaux qui diminue sa fusibilité, et, par conséquent, chauffer davantage. On y arrive en donnant de plus grandes dimensions au haut fourneau et en forçant le combustible.

1869. **Analyse des gaz de haut fourneau.** — La théorie qui précède ressort des expériences d'Ebelmen sur la nature des gaz du haut fourneau à diverses hauteurs, puisque la composition de ces gaz est nécessairement liée aux réactions chimiques produites dans le fourneau. Les gaz étaient aspirés au dehors au moyen de tubes en fer qui pénétraient dans les diverses régions du fourneau. Leur composition moyenne dans le fourneau à coke sur lequel opérait Ebelmen est consignée dans le tableau suivant, dont la théorie ci-dessus est l'interprétation.

GAZ.	VOISINAGE DE LA TUYÈRE.	A $0^m,67$ DE LA TUYÈRE.	AU VENTRE.	MOITIÉ DE LA CUVE.	AU GUEULARD.
Acide carbonique.	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone..	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Hydrogène..	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote..	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

On peut donc, pour résumer les explications précédentes, partager le haut fourneau en quatre zones :

1° *Zone de dessiccation*, s'étendant du gueulard vers le milieu de la cuve ; c'est là que le minerai perd ses matières volatiles, eau, acide carbonique, et se dessèche.

2° *Zone de réduction*, s'étendant du milieu de la cuve au ventre ; le minerai y est réduit.

3° *Zone de carburation*, comprise entre le ventre et les étalages ; c'est là que la fonte et la scorie se produisent.

4° *Zone de fusion*, bas des étalages et ouvrages ; toutes les matières se liquéfient et coulent dans le creuset.

1870. Remarque. — Pour expliquer la présence de l'oxyde de carbone dans le voisinage de la tuyère on admettait que l'oxyde de fer n'était pas réduit en totalité par l'oxyde de carbone dans la zone de réduction, parce que les charges ne descendant pas dans le fourneau d'une manière régulière à un moment donné, une portion du minerai tombait brusquement jusque dans les étalages avant d'avoir été réduit. Dans ces circonstances il devait se produire du silicate de fer, décomposé par l'action simultanée de la chaux et du charbon en donnant de l'oxyde de carbone. Mais la présence de ce gaz dans la partie la plus chaude du haut fourneau n'est pas seulement due à cette cause accidentelle, elle

est une conséquence toute naturelle de la dissociation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

M. Cailletet, en aspirant, à l'aide d'un tube refroidi par de l'eau, les gaz d'un haut fourneau dans le voisinage de la tuyère, y a constaté la présence simultanée des gaz oxygène et oxyde de carbone. Le mélange gazeux ainsi recueilli était même rendu opaque par une poussière extrêmement tenue de charbon, provenant de la dissociation de l'oxyde de carbone.

FONTES.

1871. On rapporte les diverses espèces de fontes, obtenues dans le traitement du haut fourneau, à deux types principaux, la fonte grise et la fonte blanche, qui peuvent d'ailleurs se mélanger en toutes proportions en donnant des produits intermédiaires (fonte truitée, etc.).

La fonte grise, dont la couleur varie du noir au gris clair, est facile à limer, à couper ou à forer, et supporte le choc du marteau sans se briser ; elle fond assez difficilement, mais devient très-fluide et se moule facilement. La fonte blanche a l'éclat métallique et une belle couleur blanche ; elle est très-cassante, dure à limer, à couper ou à forer ; elle est plus fusible que la fonte grise, mais, comme elle constitue un liquide peu fluide, elle se moule très-mal ; pour cette raison elle est très-propre à l'affinage.

Les fontes grise ou blanche contiennent de 2 à 5 p. 100 de carbone, et des quantités variables, mais ordinairement assez petites, de silicium, de soufre, de phosphore, de manganèse, et de métaux alcalino-terreux et terreux. Les fontes qui contiennent des proportions sensibles de soufre ou de phosphore sont blanches ; il en est de même des fontes riches en silicium et en manganèse; toutefois ces dernières sont faciles à reconnaître à leur structure lamellaire (fontes lamelleuses).

Les fontes exemptes de soufre et de phosphore, peu riches en manganèse ou en silicium sont tantôt blanches et tantôt grises, suivant qu'elles ont été refroidies brusquement ou lentement. Ainsi de la fonte grise coulée dans des moules en fer, où elle se solidifie brusquement, se transforme en fonte blanche : réciproquement, une fonte blanche ordinaire fondue et refroidie lentement ou recuite pendant longtemps, donne de la fonte grise. On peut donc dire, en général, que la fonte blanche est de la *fonte trempée*, la fonte grise de la *fonte recuite*. La fonte grise dis-

soute dans l'acide chlorhydrique de concentration moyenne donne un hydrogène infect, et laisse un résidu principalement composé de silice, d'oxyde de silicium et de graphite ferrugineux. La fonte blanche soumise au même traitement donne de l'hydrogène bien plus riche en carbone que la fonte grise, et laisse un résidu ordinairement plus faible, principalement composé de carbone et de silicium.

Il semble, d'après cela, que la fonte grise est un siliciure de fer mécaniquement mélangé de carbone, tandis que, dans la fonte blanche, le carbone est combiné au fer. La composition centésimale de ces deux fontes peut donc être la même, mais l'état dans lequel elles contiennent leurs éléments est bien différent. On voit que l'effet de la trempe est d'empêcher la séparation du carbone et du fer unis dans la matière fondue.

La production des fontes blanche ou grise dans le haut fourneau est liée à la température des diverses parties de cet appareil, et aussi avec la composition du minerai ; mais, en laissant de côté cette dernière influence, on peut dire que la température la plus basse donne de la fonte blanche, et que, par l'élévation de température du haut fourneau, on tend à produire de la fonte grise, en général plus siliceuse que la fonte blanche, par suite de l'action de la fonte sur la silice des laitiers à une haute température. Aussi au commencement d'une opération l'appareil produit-il toujours de la fonte blanche, et lors même qu'il est réglé ponr marcher en fonte grise, il arrive parfois que des chutes de minerai dans les parties inférieures où s'opèrent les réactions principales en abaissent la température et déterminent pendant un certain temps la production de fontes blanches.

1872. **Usages de la fonte.** — La fonte blanche est ordinairement transformée en fer métallique, et si elle est manganésifère, elle donne facilement des fers exempts de silicium, propres à la fabrication de l'acier. La fonte grise sert au moulage d'une multitude d'objets qui n'ont pas besoin de posséder la flexibilité et la résistance extrême du fer sous l'influence des chocs sans cependant être cassants. Lorsqu'il s'agit de grands objets, tels que les tuyaux de conduite des eaux, qui ne demandent pas une grande perfection de détails, on fait arriver la fonte qui s'écoule du haut fourneau dans des moules en sable sec ; c'est le moulage de première fusion. Mais s'il s'agit d'obtenir plus de fini, on refond la fonte dans de petits fourneaux à cuve, appelés *cubilots*. On a de cette manière l'avantage de pouvoir faire un choix convenable de fontes, et de produire un mélange possédant certaines propriétés de la fonte grise ou

de la fonte blanche, et plus convenable que chacune d'elles pour les applications spéciales. On reçoit ordinairement la fonte des cubilots dans de larges poches en fer garnies intérieurement d'argile, et on la fait couler dans des moules en sable, dont toutes les parties sont maintenues par des châssis en fer.

1873. **Phénomènes chimiques de l'affinage de la fonte.** — Lorsqu'on dirige un courant d'air sur de la fonte fortement chauffée ou fondue, on oxyde le carbone, le silicium et une portion de fer. Il en résulte de l'acide silicique qui s'unit à l'oxyde de fer pour former une scorie plus ou moins liquide de silicate de fer (scorie d'affinage). Si la fonte contenait du soufre et du phosphore, l'oxydation les séparerait également du fer, à l'état d'acide sulfureux gazeux et d'acide phosphorique qu'on retrouverait dans la scorie, mais cette élimination est délicate, et devient la cause d'un déchet considérable ; aussi convient-il de n'affiner que des fontes pauvres en soufre et en phosphore ; celles qui en contiennent beaucoup ne donnent jamais que des fers de mauvaise qualité.

Les silicates de fer produits dans l'oxydation de la fonte deviennent d'autant plus basiques que l'oxydation se prolonge, et en même temps perdent de leur fusibilité ; mais, en les mettant au contact de la fonte à une température élevée, ils en oxydent le silicium et le carbone, et se rapprochent alors de la composition exprimée par la formule $2FeO, SiO^2$, composé irréductible par le silicium et le charbon. En supposant que les réactions se produisent entre un silicate quadribasique et le silicium ou le charbon, on pourrait les représenter par les formules

$$Si + (4FeO,SiO^2) = 3(2FeO,SiO^2) + 2Fe.$$
$$2C + 3FeO,SiO^2 = 2FeO,SiO^2 + 2Fe + 2CO.$$

On utilise cette action de l'air et des scories basiques dans deux procédés d'affinage que nous allons indiquer d'une manière sommaire.

1874. **Affinage au petit foyer.** — On opère avec le charbon de bois dans des forges assez semblables aux forges catalanes (1866). On remplit le creuset de charbon, et lorsqu'il est allumé, on avance dans le feu une gueuse de fonte blanche, et on y met également des scories basiques et des battitures de fer. Ces dernières matières fondent d'abord, et vont former un bain liquide dans lequel tombe peu à peu la fonte provenant de la fusion de la gueuse. Chaque globule de fonte en tombant passe devant le courant d'air des tuyères, et s'oxyde superficiellement, mais, en arrivant sur le lit de silicate basique fondu, il éprouve

une nouvelle oxydation, et il se forme des scories irréductibles plus fusibles, que l'on fait écouler de temps en temps par un trou pratiqué à la partie inférieure du creuset.

On soulève ensuite la masse de fer à demi affinée un peu au-dessus du niveau de la tuyère, et on en expose les diverses parties à l'action oxydante du vent ; le carbone continue à brûler ainsi qu'une portion du fer; cette oxydation détermine une forte élévation de température, et le métal fond de nouveau et descend dans le fond du creuset; les scories irréductibles qui imprégnaient le métal, se trouvent alors transformées en scories basiques qui réagissent sur le reste du métal, et en accélèrent l'affinage.

Enfin les particules métalliques sont agglomérées en une boule qu'on appelle *loupe* (avalage de la loupe) que l'on porte sur une enclume où elle reçoit les chocs de puissants marteaux (cinglage de la loupe), les particules ferrugineuses se soudent, et la scorie interposée est exprimée au dehors. On coupe cette masse forgée en plusieurs morceaux (lopins), qu'on forge ensuite pour leur donner une forme convenable.

1875. **Affinage à la houille ou méthode anglaise.** — Ce procédé a pris naissance en Angleterre, où la houille et le coke sont les seuls combustibles dont on puisse disposer ; ces combustibles contenant toujours une certaine quantité de soufre, il y aurait de graves inconvénients à mettre la fonte au contact prolongé du combustible; aussi affine-t-on à la flamme dans des fours à réverbère au contact des scories basiques réductibles. C'est d'ailleurs la seule méthode qui permette d'affiner rapidement de grandes quantités de fer.

Ordinairement le procédé anglais comprend deux opérations : dans la première, on fond la fonte dans un fourneau d'affinerie au contact du coke et sous le vent d'une tuyère, de manière à oxyder la fonte; on détermine ainsi la production d'une scorie plus légère que le métal, et qui vient à la surface. Cette scorie contient la majeure partie du silicium et des métaux étrangers à la fonte avec un peu d'oxyde de fer; on fait alors écouler la fonte par un trou de coulée pratiqué à la partie inférieure du fourneau dans des rigoles où on la refroidit brusquement avec de l'eau; on obtient ainsi une fonte blanche très-cassante, à laquelle on donne le nom de *fine-métal*. Cette opération, appelée *mazéage* ou *finage*, ayant pour but d'enlever le silicium de la fonte, devient naturellement inutile pour les fontes blanches des hauts fourneaux au bois qui ne contiennent que du carbone; on peut donc immédiatement les *puddler*, c'est-à-dire les affiner au four à réverbère.

1876. **Puddlage de la fonte.** — La sole du four à puddler est souvent fermée par une simple plaque de fonte sous laquelle on fait circuler l'air pour empêcher sa fusion, mais on le fait également en briques réfractaires, que l'on recouvre d'une couche de scories; on y introduit 200 à 250 kilogrammes de métal que l'on répand sur la sole, on y ajoute environ 50 kilogrammes de scories riches et de battitures de fer. On ferme hermétiquement les portes latérales, et l'on donne au fourneau tout son tirage (*fig.* 194). Quand le métal est devenu pâteux, on l'agite constamment au contact de la scorie fluide avec un ringard en fer ; le carbone est oxydé par la scorie, et du fer est réduit, l'oxyde de carbone, en se dégageant, produit un fort bouillonnement qui soulève la scorie. Ce bouillonnement diminue à mesure que le fer s'affine, et le métal devient demi-solide et d'un blanc éclatant; l'ouvrier en rassemble alors une certaine quantité avec son ringard, et on en fait une boule qu'il fait rouler sur la sole pour ramasser les particules métalliques dont elle est recouverte; il fait ainsi des loupes de 25 à 30 kilogrammes, que l'on cingle sous le marteau pour en expulser la scorie et souder le métal.

Cette opération est extrêmement pénible. On l'effectue, aujourd'hui, mécaniquement, dans le procédé Danks, en chauffant la fonte dans un cylindre à axe horizontal, muni d'un mouvement de rotation et dont l'intérieur est chauffé à la houille comme la sole du four à puddler. Le mélange de fonte et de scorie se fait incessamment par le mouvement du cylindre.

FABRICATION DE L'ACIER.

L'acier se prépare par deux méthodes principales : 1° par la décarburation de la fonte; 2° par la carburation du fer.

1877. **Décarburation de la fonte.** — On se sert de préférence des fontes blanches manganésifères ou des fontes grises provenant du traitement de minerais de fer spathiques manganésifères. En Allemagne, on décarbure la fonte dans des forges d'affinage du fer; seulement on règle l'action du vent, et l'on maintient le métal toujours couvert de charbon; le manganèse passe dans la scorie en entraînant avec lui tout le silicium.

Depuis 1850 on a appliqué à l'acier le procédé de *puddlage* qui sert à l'affinage du fer; la théorie de cette opération est la même; il faut

saisir, et c'est là le point délicat, le moment où l'acier prend nature pour arrêter l'affinage. Les fontes employées pour la fabrication de l'a-

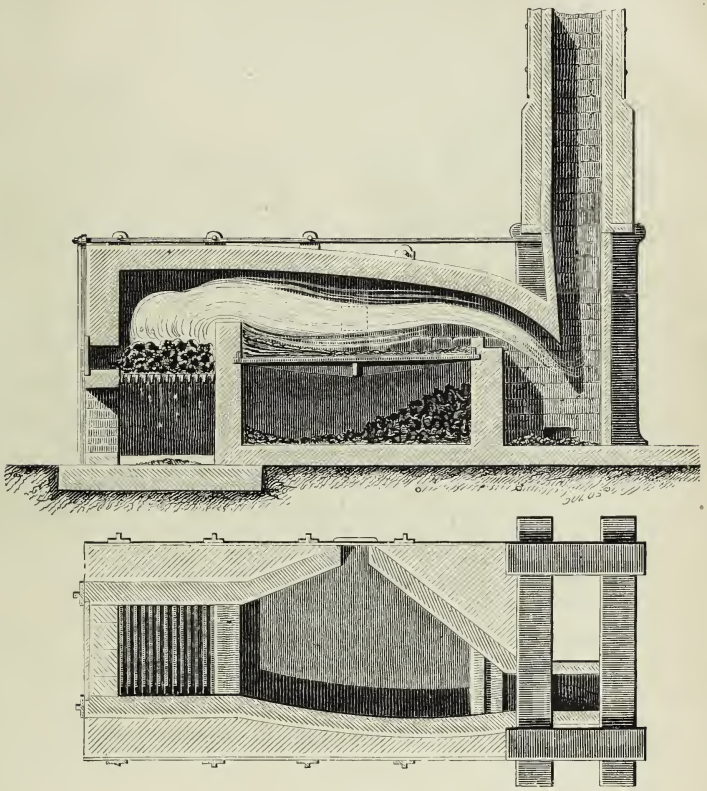


Fig. 194.

cier puddlé sont des fontes de choix provenant ordinairement du traitement du fer spathique et contenant du manganèse.

1878. **Procédé Bessemer.** — Dans le procédé Bessemer, qui date de 1856, on fait passer un courant d'air énergique dans une masse de fonte en fusion de manière à brûler le fer et le silicium. La fonte est contenue dans de grandes cornues (*convertisseur*) en terre réfractaire, recouvertes d'une tôle épaisse solidement boulonnée (*fig.* 195 et 196) qui peuvent tourner autour d'un axe horizontal. Un peu au-dessous de cet axe, un tuyau amène le vent d'une machine soufflante dans l'espace semi-annulaire, extérieur à la cornue, et passe de là par un tuyau latéral dans une boîte située à la partie inférieure du convertisseur, et dont le fond supérieur est une plaque réfractaire percée de trous qui

distribuent l'air dans la masse fondue. Pendant l'affinage la chaleur dégagée est énorme, il sort de l'appareil une flamme rougeâtre et de brillantes gerbes d'étincelles; lorsqu'il est terminé, les étincelles ces-

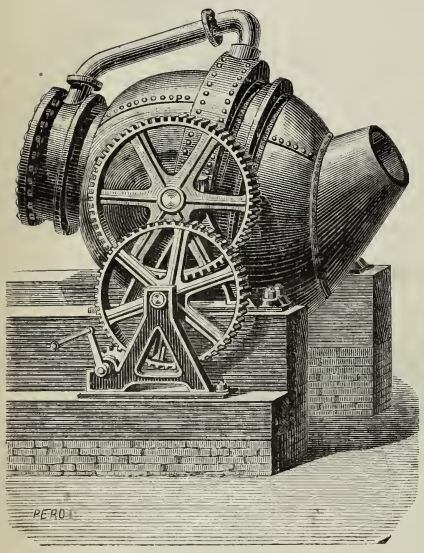


Fig. 195.

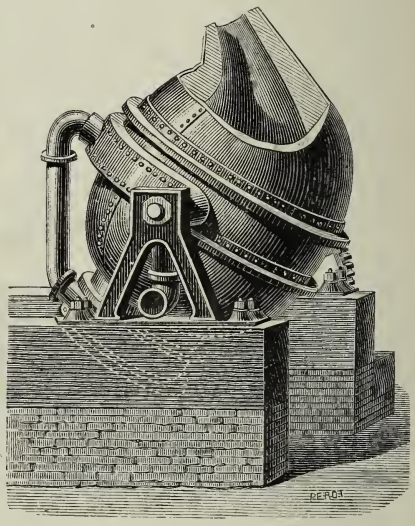


Fig. 196.

sent et la flamme devient beaucoup plus blanche; l'appareil contient alors du fer en fusion, que l'on transforme en acier en y coulant au moyen d'une poche en fer une fonte manganésifère qui donne au métal la quantité de carbone nécessaire à la qualité de l'acier que l'on veut produire.

1879. **Du rôle du manganèse dans la métallurgie du fer.** — D'après MM. Troost et Hautefeuille, le manganèse aurait un double rôle. Il enlève au fer toutes les matières étrangères qu'il peut contenir, soufre, phosphore, silicium, etc.[1], et donne avec ces corps des produits plus oxydables que ceux du fer, et qui, par conséquent, passent plus facilement dans la scorie, ou se transforment en produits gazeux. C'est ce qui se passe dans l'affinage ou le puddlage du fer ou de l'acier.

Dans le procédé Bessemer, l'oxydation du métal, si elle est poussée assez loin, peut déterminer l'élimination presque complète du silicium et même du soufre du phosphore, mais on obtient alors un métal inti-

[1] Cela tient à ce que le manganèse en s'unissant à ces divers corps dégage plus de chaleur que ne le ferait le fer en donnant les composés correspondants et à ce que leur oxydation est aussi accompagnée d'un plus grand dégagement de chaleur.

mement mélangé d'oxyde de fer, l'addition d'un ferro-manganèse, toujours très-riche en carbone, restitue au métal le carbone nécessaire pour la production de l'acier et réduit avec dégagement de chaleur l'oxyde de fer à la fois par son carbone et son manganèse. L'oxyde de manganèse passe immédiatement dans la scorie (ce que ne fait pas l'oxyde de fer), beaucoup moins fluide en entraînant le reste d'impuretés.

1880. **Carburation du fer.** — 1° *Acier de cémentation* (*acier poule*). — On prépare l'acier de cémentation en chauffant du fer de bonne qualité (fer de Suède et de Russie) avec du charbon en poudre dans des caisses en briques réfractaires, de 3 à 5 mètres de longueur, de $0^m,7$

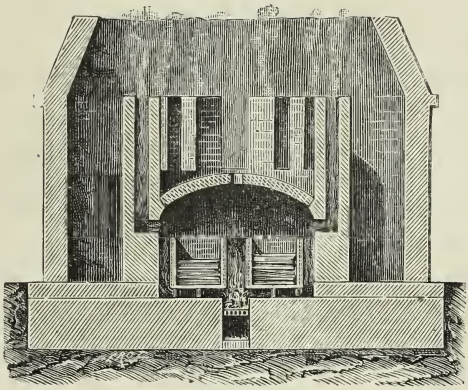


Fig. 197.

à $0^m,9$ de largeur et de hauteur, autour desquelles on peut faire circuler la flamme d'un foyer. On dispose des couches alternatives de charbon fin, auquel on ajoute parfois des cendres, et de fer en barres peu épaisses, puis on chauffe pendant un temps plus ou moins long, suivant l'épaisseur du fer. Afin de juger de la marche de l'opération, on introduit par de petites ouvertures pratiquées dans la caisse des barres de fer qu'on retire de temps en temps pour juger des progrès de la cémentation.

L'acier ainsi obtenu n'est pas homogène, les couches extérieures sont bien plus carburées que les couches intérieures; il présente en outre à sa surface une multitude de petites soufflures; aussi ne peut-on l'employer qu'à la confection d'objets grossiers; mais on peut le rendre bien plus homogène par le corroyage ou par la fusion.

2° *Acier corroyé, acier fondu.* — Pour obtenir l'acier *corroyé*, on soude ensemble un certain nombre de barres d'acier cémenté, de ma-

nière à en former une barre plus homogène; on deut encore couper cette barre en fragments que l'on soudera entre eux; cette seconde opération donnera un acier plus homogène, mais moins dur que celui du premier corroyage, par suite de la combustion d'une certaine quantité de carbone.

L'acier *fondu* est le plus homogène. On le prépare en fondant de l'acier de cémentation ou de l'acier puddlé dans des creusets réfractaires chauffés au coke. La matière fondue est coulée dans des lingotières en fonte.

1881. **Théorie de la cémentation.** — Si l'on chauffe une barre de fer très-mince à une température suffisamment élevée au contact du charbon, on obtient bientôt un fer très-carboné; mais si l'on fait subir cette opération à une barre un peu épaisse, les couches intérieures réagissent sur la couche externe en s'emparant peu à peu de leur carbone, de sorte que ce métalloïde pénètre progressivement dans la profondeur, et le métal se trouve irrégulièrement aciéré dans une certaine épaisseur. Il est toutefois assez difficile d'admettre que dans les caisses de cémentation le charbon solide soit la seule matière active; la pratique montre en effet que le charbon en poudre grossière convient très-bien à la cémentation, et que le charbon ayant déjà servi produit beaucoup moins d'effet; on sait aussi que les cendres ajoutées au charbon, ainsi que les matières animales, déterminent une aciération plus prompte.

M. Caron a montré qu'il était possible de cémenter rapidement le fer en le chauffant au rouge dans un courant de cyanogène ou plus généralement d'un gaz carburé indécomposable par la chaleur à la température de l'expérience, mais décomposable par le fer par suite de l'affinité de ce métal pour le carbone. Dans ce cas, les deux corps se combinent immédiatement et, de la surface du fer, le carbone passe peu à peu dans la profondeur. M. Caron remarque avec raison qu'il se produit nécessairement des cyanures dans les caisses de cémentation, puisque les alcalis du bois ou de la cendre se trouvent en présence du charbon et de l'azote contenu dans le carbone ou dans les gaz de la caisse. Ces vapeurs de cyanures doivent agir sur le fer comme le cyanogène, et la cémentation doit marcher d'autant mieux qu'ils ont plus de facilité à se former. Aussi, en ajoutant au charbon du carbonate de baryte, matière facile à transformer en cyanure, obtient-on une prompte cémentation.

1882. **Composition et propriétés de l'acier.** — L'acier est inter-

médiaire par sa composition entre le fer et la fonte blanche ordinaire. Il contient environ 0,7 p. 100 de carbone, tandis que le fer n'en contient que 2 à 3 millièmes; il renferme en outre d'autres matières qui ne paraissent pas essentielles, ce sont des traces d'azote, de soufre, de phosphore, de silicium et de quelques métaux; il faut remarquer en effet que le fer contient lui-même des quantités tout aussi appréciables de ces diverses matières et qu'il est même possible d'obtenir des aciers en contenant moins que le fer.

L'acier fond à une température supérieure à celle de la fonte, mais d'autant plus facilement qu'il est plus carburé; il est malléable à chaud et à froid, un peu plus dur que le fer, mais il se lime facilement quand il a été recuit. Chauffé près de son point de fusion, il devient pulvérulent; aussi éprouve-t-on de la difficulté à le souder soit avec lui-même, soit avec le fer; mais s'il est peu carburé, on le soude facilement.

Sa propriété caractéristique est de devenir extrêmement dur et cassant lorsqu'on le refroidit brusquement après l'avoir chauffé au rouge-cerise. La dureté croît avec la rapidité du refroidissement, mais il est possible de la diminuer en le réchauffant progressivement (recuit); il reprend alors de l'élasticité. Pendant le recuit, l'acier poli prend une coloration particulière suivant le degré de température où on le porte, et l'on peut se régler sur cette coloration pour obtenir un degré de dureté convenable pour un usage déterminé. A 225 degrés il devient jaune pâle, jaune foncé à 238, pourpre à 250, violet à 263, et bleu à 322. Si on continue à le chauffer jusqu'au rouge, il perd tous les effets de la trempe primitive.

La densité de l'acier est d'environ 7,7, mais elle diminue par la trempe. Il est plus tenace et plus élastique que le fer; sa cassure est grenue, son grain uniforme; l'acier non trempé est tellement sonore, qu'on peut l'employer pour la confection des cloches.

1883. **Production du fer.** — En 1860, on a extrait en Angleterre plus de 8 milliards de kilogrammes de minerai, d'une valeur de 61,673,000 fr. On en a retiré 3,887,980,000 kilogrammes de fonte représentant une valeur de 317,598,750 fr. (*Annales des mines*, t. III, 1863. Bulletin.)

En 1862, la production de la fonte était un peu supérieure (4,006,500,000 kilogrammes).

Dans les autres pays l'importance de cette industrie est beaucoup moins considérable; en France et aux États-Unis la production est un

peu moins du 1/5 de celle de l'Angleterre ; la Prusse, la Belgique, l'Autriche et la Russie viennent bien après ces deux pays.

On estimait, il y a dix ans, à 150,000,000 de kilogrammes la production de l'acier en Europe; mais depuis cette époque la fabrication de l'acier a considérablement augmenté dans tous les pays et l'on estime qu'en France la valeur des produits bruts de l'industrie des fers, fontes et aciers, représente actuellement une valeur de 200,000 millions de francs.

NOTE I

SUR LE PASSAGE DES GAZ A TRAVERS LES CORPS POREUX ET LES MÉTAUX

Écoulement des gaz à travers un orifice en mince paroi. — Nous examinerons d'abord le cas très-simple où un gaz traverse un orifice pratiqué en mince paroi. Les vitesses d'écoulement sont alors en raison inverse des racines carrées des densités des gaz, ou autrement les carrés des durées d'écoulement d'un même volume de deux gaz difiérents sont proportionnels aux densités des deux gaz, la pression sous laquelle ils s'écoulent étant la même.

C'est ce qu'exprime la relation $\frac{d}{d'} = \frac{t^2}{t'^2}$ dans laquelle d et d' expriment les densités des deux gaz dont les durées d'écoulement sont t et t'. Dans le cas où l'air est l'un des gaz, d' par exemple étant égal à l'unité, la formule précédente deviendra $d = \frac{t^2}{t'^2}$.

Cette loi est assez approchée pour qu'on puisse l'utiliser dans la détermination des densités des gaz dont on ne possède qu'un petit volume, ou dont on veut obtenir rapidement le poids spécifique, comme dans le cas du gaz de l'éclairage. On peut concevoir divers appareils propres à atteindre ce but ; nous n'indiquerons ici que celui qui a été employé par M. Bunsen dans ses recherches sur les *Méthodes géométriques*.

Son appareil se compose d'une petite cloche de verre allongée dont le col, qui porte un robinet, est fermé par une plaque de platine très-mince percée d'un trou extrêmement petit. On remplit la cloche de mercure, et, après avoir fermé le robinet supérieur, on y introduit le gaz sur lequel on veut expérimenter. Un flotteur placé dans cette cloche repose sur la surface intérieure du mercure, et sa hauteur est telle que, si l'on enfonce la cloche dans le mercure jusqu'à un trait de repère λ, l'extrémité supérieure du flotteur est au-dessous du niveau du mercure dans la cuve. En opérant sur une cuve à mercure ayant une des parois en verre, il est facile de viser avec une lunette le niveau du mercure et le trait de repère λ. On ouvre le robinet de la cloche, le gaz intérieur pressé par le mercure s'écoule, et bientôt l'extrémité supérieure du flotteur arrive dans le champ de la lunette. On a marqué un trait de repère α un peu au-dessous de l'extrémité supérieure, et on note, au moyen d'un chrono-

mètre, l'instant où ce trait coïncide avec le niveau du mercure. Le flotteur continue de s'élever, et l'on note l'instant où un second trait de repère marqué à la partie inférieure du flotteur affleure avec le niveau extérieur. L'intervalle qui sépare les deux instants donne la durée de l'écoulement d'un volume déterminé, soumis, il est vrai, à des pressions variables, mais qui sont identiques pour les divers gaz dans toutes les expériences. On peut donc leur appliquer la loi ci-dessus.

Voici le résultat de plusieurs expériences dans lesquelles M. Bunsen a comparé plusieurs gaz à l'air :

Hydrogène.	$t = 29,3$	$D = \frac{t^2}{t'^2} = 0,0770$
Air..	$t' = 105,6$	
Oxygène.	$t = 108,5$	$D = \frac{t^2}{t'^2} = 1,1140$
Air..	$t' = 102,8$	
Acide carbonique. . .	$t = 112,7$	$D = \frac{t^2}{t'^2} = 1,5292$
Air..	$t' = 102,7$	

Ces nombres, comme on le voit, sont suffisamment approchés lorsqu'il s'agit d'applications techniques.

Endosmose des gaz. — Deux gaz séparés par une membrane ou par un diaphragme poreux se mélangent avec une assez grande rapidité. Nous en avons cité des exemples au chapitre de l'Hydrogène. Si l'on maintient une pression constante de chaque côté du diaphragme ou de la membrane, on trouve que les volumes de gaz qui l'ont traversé dans le même temps ne sont pas égaux, et par conséquent, la vitesse avec laquelle un gaz traverse un diaphragme dépend de sa nature. D'après M. Graham, à qui l'on doit la découverte importante de ce phénomène, le rapport des vitesses de *diffusion* de deux gaz (c'est-à-dire le rapport des vitesses avec lesquelles deux gaz traversent une membrane ou un diaphragme) est sensiblement égal au rapport inverse des racines carrées des densités du gaz. Si cette loi était exacte, il faudrait admettre qu'un gaz se répand dans un autre de nature différente, dont il est séparé par un corps poreux, comme il le ferait dans le vide s'il traversait un orifice en mince paroi. Or, si une membrane peut à la rigueur être envisagée comme un assemblage d'orifices très-petits en mince paroi, il n'en est plus de même des diaphragmes d'une certaine épaisseur. Il faut nécessairement considérer ces corps comme des assemblages de tubes capillaires dans lesquels l'écoulement ne suit plus les mêmes lois que pour les ouvertures en mince paroi. C'est ce qui résulte d'expériences de M. R. Bunsen sur les diaphragmes en plâtre séché de $0^m,04$ à $0^m,05$ d'épaisseur. Le rapport des vitesses avec lesquelles l'hydrogène et l'oxygène ont traversé ces diaphragmes, au lieu d'être égal au nombre 4, comme l'indique la loi de Graham, s'est trouvé dans plusieurs expériences égal à 3,3 environ. La vitesse d'écoulement de chaque gaz se trouve en outre plus petite que pour les orifices en mince paroi; ce qui tient à ce qu'il se produit un frottement dans les tubes capillaires qui diminue d'une manière variable la vitesse des différents gaz. D'après les expériences précédentes, le plâtre ralentirait beaucoup plus la vitesse de l'hydrogène que celle de l'oxygène.

Si nous ne savons que fort peu de chose sur les lois qui régissent les phé-

nomènes de diffusion ou d'endosmose des gaz, nous connaissons au contraire un certain nombre d'expériences remarquables sur ce sujet, et qui nous conduisent à des conséquences pratiques très-importantes.

M. H. Sainte-Claire Deville a appelé le premier l'attention des chimistes sur les phénomènes d'endosmose presentés par les tubes de terre poreux dont on se sert trop souvent dans les laboratoires. Pour montrer la facilité avec laquelle les gaz traversent les pores de ces tubes, il a fait une série d'expériences que nous résumons rapidement.

1° Un tube en terre est traversé par un courant rapide d'hydrogène qui va se dégager sur une cuve à eau par un long tube abducteur dont l'extrémité plonge dans ce liquide. Si l'on arrête brusquement le dégagement de gaz (en fermant le robinet de l'appareil à hydrogène), on voit l'eau monter rapidement dans le tube abducteur à $0^m,60$ ou $0^m,70$ au-dessus du niveau de la cuve, comme si l'hydrogène était aspiré dans l'intérieur du tube. L'eau redescend ensuite avec lenteur. Le premier effet est dû à la rapidité avec laquelle l'hydrogène se diffuse dans l'atmosphère extérieure au tube en traversant les parois de celui-ci. Le second tient à la rentrée plus lente de l'air extérieur dans l'intérieur du tube.

Si l'on remplace l'hydrogène par le gaz de l'éclairage, l'aspiration est beaucoup moindre, avec l'acide carbonique elle est nulle.

2° Si l'on fait arriver de l'hydrogène dans l'intérieur du tube avec une certaine lenteur, on ne recueille sur la cuve à eau que de l'air *pur*.

En portant le tube de terre à la température du rouge et en faisant passer un courant d'hydrogène, on ne recueille qu'un mélange d'acide carbonique et d'azote, ou plus généralement que le mélange des gaz de la combustion dont le tube est entouré. Il est remarquable de voir l'expérience réussir encore lorsqu'on soumet le gaz intérieur, l'hydrogène, à une pression de $0^m,07$ à $0^m,08$. On voit donc dans ces expériences l'hydrogène traverser le tube avec une rapidité surprenante, tandis que les gaz extérieurs sont attirés vers l'intérieur du tube, lors même qu'il contient du gaz à une pression notablement supérieure à celle de l'atmosphère, comme ils le seraient par le vide.

L'expérience suivante montre d'une manière saisissante la facilité avec laquelle se fait l'échange des gaz intérieur et extérieur lorsque l'un de ces gaz est l'hydrogène. On entoure un tube de terre d'un tube de verre plus large. On fait arriver de l'acide carbonique dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, et de l'hydrogène dans le tube de terre. Les gaz sortent par deux tubes abducteurs communiquant directement l'un avec l'espace annulaire, l'autre avec le tube poreux. On constate alors que celui qui communique avec l'espace annulaire laisse dégager un gaz inflammable ; l'autre laisse dégager principalement de l'acide carbonique ; les deux gaz ont changé presque instantanément d'enveloppe en traversant les pores du tube de terre.

Les expériences précédentes démontrent la nécessité de ne se servir que de tubes vernissés dans les opérations de chimie à l'exclusion de tout tube poreux ; elles montrent aussi la supériorité des cornues de fonte sur les cornues de terre dans la préparation du gaz de l'éclairage, si l'on songe surtout que, dans la plupart des cas, il est nécessaire d'aspirer le gaz dans les cornues pour

le faire passer dans les épurateurs chimiques, ce qui facilite encore l'introduction des gaz du foyer, pour peu que les cornues soient poreuses.

Plus récemment, MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont démontré que les métaux eux-mêmes étaient poreux, du moins pour l'hydrogène, à une température suffisamment élevée. On prend un tube de platine très-homogène et sans soudure. On l'introduit dans un autre tube de porcelaine plus large et moins long, et on l'y maintient au moyen de deux bouchons de liége qui ferment exactement l'espace annulaire. Cet espace est rempli de fragments de porcelaine, et on y fait circuler un courant d'hydrogène sec. Dans le tube en platine, on fait passer un courant d'air parfaitement desséché, de telle façon que l'air et l'hydrogène circulent dans deux espaces séparés par une cloison de platine dont l'épaisseur est considérable (plus de $0^m,01$). A la température ordinaire, l'air recueilli à la sortie du tube de platine possède la composition normale; mais si on élève graduellement la température des deux tubes en chauffant le système dans un bon fourneau, l'air perd peu à peu de son oxygène, et l'on voit de l'eau se condenser dans le tube de sortie du gaz. A la température de 1100° (environ), le tube de platine qui reçoit de l'air sec ne fournit plus que de l'azote et de la vapeur d'eau que l'on condense dans un tube desséchant. L'hydrogène qui sort de l'espace annulaire est toujours pur, mais il sort moins vite à mesure que la température s'élève. Enfin, si l'on ferme le robinet de l'appareil à hydrogène, il se fait un vide à peu près complet dans l'espace annulaire, l'hydrogène transvasant encore le tube de platine.

En remplaçant l'air par de l'acide carbonique sec, on recueille, en même temps que ce dernier gaz, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau.

Ces expériences montrent la facilité avec laquelle l'hydrogène est aspiré dans les pores des tubes de platine qui sont cependant imperméables pour l'azote, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone.

Il résulte des faits précédents, que la mesure des températures élevées, au au moyen de pyromètres à air, à boule de platine, employés à cet usage par divers physiciens, ne peut donner que des résultats erronés, car l'hydrogène qui existe en quantité plus ou moins grande dans les gaz du foyer, est sollicité par la porosité du métal à pénétrer dans l'intérieur de la boule du pyromètre, lors même que la pression intérieure est supérieure à la pression extérieure.

Le fer se comporte comme le platine à une haute température, ce qui montre bien que ces propriétés ne tiennent pas à la nature spéciale du platine, qui le rend plus propre que tout autre métal à condenser les gaz. MM. Deville et Troost ont pris un tube en fer d'une épaisseur de 3 à 4 millimètres, aux extrémités duquel ils ont soudé à l'argent deux tubes en cuivre d'un plus petit diamètre. Le tube du fer, ayant été entouré d'un tube de porcelaine, fut chauffé dans un fourneau où l'on pouvait alimenter la combustion avec le vent d'un soufflet. Un courant d'hydrogène circulait dans le tube et se dégageait par un long tube abducteur plongeant dans le mercure. L'appareil étant porté à une température élevée, on a arrêté le dégagement d'hydrogène et fermé à la lampe le tube qui l'amenait; le mercure est alors remonté dans le tube vertical jusqu'à une hauteur de $0^m,74$, peu différente de la hauteur baromé-

trique. Les parois du fer font donc l'effet d'une pompe parfaite qui aspirerait l'hydrogène dans le tube pour le mettre au contact de l'atmosphère extérieure.

M. L. Cailletet a démontré de son côté la perméabilité du fer pour l'hydrogène par l'expérience suivante. On prend un tube de fer aplati, dont les parois ont une épaisseur de 2 millimètres, on en soude les extrémités. Ce tube, chauffé dans un feu de charbon de bois, mais séparé du combustible par un tube de terre non vernissé, reprend sa forme primitive.

En ouvrant un de ces tubes, sous un liquide, on constate qu'il est rempli d'hydrogène. Pour mesurer la pression sous laquelle l'hydrogène se condense dans l'intérieur du tube en le gonflant, M. Cailletet a modifié son expérience de la manière suivante : on prend un large tube de fer aplati dont une extrémité est fermée, à l'autre extrémité on soude un tube de cuivre d'un petit diamètre, le tube de cuivre est placé dans un cylindre de terre non verni, chauffé au charbon de bois. On refroidit la soudure et le tube de cuivre. Pendant toute la durée de la chauffe, on voit qu'il sort du tube de cuivre un courant rapide d'*hydrogène pur*. En adaptant à l'extrémité du tube à dégagement un manomètre à air libre, on peut accumuler le gaz sous pression dans le tube de fer, qui gonfle et reprend sa forme primitive. On a constaté ainsi qu'un tube de fer dont les parois avaient 2 millimètres d'épaisseur, gonflait sous une pression de $0^m,34$ de mercure. En employant un autre tube de 24 millimètres d'épaisseur, le gonflement n'a plus lieu, et l'absorption de l'hydrogène cesse au rouge blanc sous une pression de $0^m,68$.

A 210°, l'hydrogène ne traverse pas une lame de fer de $\frac{1}{35}$ de millimètre d'épaisseur; on peut donc considérer ce métal comme imperméable à froid sous une épaisseur quelconque.

Les expériences de M. Cailletet rendent compte d'un phénomène très-fréquent, mais encore inexpliqué jusqu'ici, qui se produit souvent dans le travail des métaux; je veux parler des bulles qui se manifestent à la surface des métaux laminés ou frappés lorsqu'on les recuit, surtout à une température élevée. Les bulles proviennent évidemment de ce que le métal présentait des cavités ou soufflures qui se sont aplaties pendant le travail. Si l'épaisseur de la paroi extérieure de ces cavités est suffisamment mince, l'hydrogène du foyer où l'on recuit le métal, pénètre à travers cette paroi dans la cavité et la gonfle en produisant une bulle à la surface.

NOTE II

SUR LES TENSIONS DE TRANSFORMATION

Nous avons vu au § 510 que l'acide cyanique liquide, maintenu à 0° se transforme rapidement et d'une façon complète en cyamélide solide. Après la transformation du liquide, la vapeur qui sature l'espace libre au-dessus de lui conserve quelque temps la tension maximum qu'elle avait avant le changement isomérique du liquide; ce n'est que lentement qu'elle se transforme en cyamélide qui apparaît peu à peu en couche mince et uniforme sur les parois du vase.

A 0° la transformation de la vapeur finit par être complète, parce que la tension de transformation inverse de la cyamélide est nulle ou négligeable à cette température.

Mais si l'on considère de la vapeur d'acide cyanique dans une enceinte à 200°, la transformation isomérique de cette vapeur ne pourra plus être complète. Après avoir diminué peu à peu, elle gardera une valeur minimum constante, qui est sa *tension de transformation*, et qui est identique à celle que l'on obtient en portant la cyamélide à cette même température de 200°.

La *tension de transformation* d'une vapeur pour une température donnée se distingue donc de sa *tension maximum*, relative à la même température par sa valeur absolue, et, par ce fait, qu'elle ne s'établit en général que plus lentement.

Cette distinction, établie par les recherches de MM. Troost et Hautefeuille entre la tension maximum d'une vapeur et sa tension de transformation, permet de comprendre le phénomène complexe présenté par une substance qui, à une même température, peut se vaporiser et se transformer. On a d'abord pendant un temps plus ou moins long une tension maximum de vapeur, limitant le phénomène physique de la vaporisation; puis finalement une tension maximum qui limite le phénomène chimique de la transformation isomérique.

Ces faits bien établis ont permis d'analyser complétement les phénomènes de la transformation allotropique du phosphore blanc en phosphore rouge, qui rappellent en tous points ceux de la transformation isomérique de l'acide cyanique. Le phosphore rouge produit finalement a une double origine : une partie provient de la transformation rapide du phosphore blanc resté liquide; l'autre provient de la transformation plus lente du phosphore qui était passé à l'état de vapeur.

La facilité avec laquelle se fait la transformation du phosphore liquide, porté à une température supérieure à 280°, est de tous points comparable à la production de la cyamélide aux dépens de l'acide cyanique liquide; comme celle-ci elle porte sur la totalité du phosphore resté liquide. Quant à la vapeur de phosphore, qui avait d'abord sa tension maximum, elle éprouve comme celle de l'acide cyanique une transformation limitée; la transformation cesse lorsque la tension, après avoir diminué graduellement, atteint une nouvelle valeur qui est identique à celle que l'on obtiendrait en portant le phosphore rouge à cette même température. Cette dernière tension est sa tension de transformation pour cette température.

La détermination des tensions maximum de la vapeur du phosphore, au-dessus de la pression atmosphérique, n'avait jamais été tentée à cause des difficultés qu'elle présente. MM. Troost et Hautefeuille ont déterminé directement ces tensions maximum à 360° et à 440°, en mesurant simultanément la température et la tension correspondante de la vapeur du phosphore ordinaire porté rapidement à ces températures.

La tension de transformation relative à ces températures s'obtenait en déterminant la quantité de vapeur de phosphore non transformée, après un temps suffisamment long.

C'est ainsi qu'ont été obtenus les résultats suivants :

Température.	Tension maximum. Atmosphères.	Tension de transformation. Atmosphères.
360°	3,2	0,12
440°	7,3	1,75

La détermination directe de la tension maximum de la vapeur de phosphore pour des températures supérieures à 440° eût été trop dangereuses, les auteurs en ont employé une autre qui est indirecte, mais plus commode; ils en ont d'ailleurs vérifié l'exactitude en comparant les résultats qu'elle donne à 360° et à 440° avec ceux qu'avait fournis la méthode directe.

Voici en quoi elle consiste : on chauffe de haut en bas un tube vertical terminé à son extrémité inférieure par une ampoule qui contient un poids de phosphore un peu supérieur à celui qui peut se vaporiser. Après plusieurs heures de chauffe, le phosphore rouge qui provient de la transformation du liquide est tout entier dans l'ampoule, et celui qui résulte de la transformation de la vapeur tapisse les parois du tube, sous forme d'un enduit uniforme et translucide de couleur rouge pourpre.

La somme des poids de cet enduit et du phosphore resté en vapeur donne le poids total de la vapeur qui s'était formée d'abord, et permet par suite de calculer la force élastique maximum correspondante.

Au-dessus de 520°, la transformation du liquide est trop rapide pour que la tension maximnm de la vapeur ait le temps de s'établir. Au-dessus de 550°, la transformation du phosphore liquide étant plus rapide que sa vaporisation, on ne peut plus obtenir une pression supérieure à la tension de transformation; ce que l'on reconnaît à ce que la vapeur de phosphore ne change plus d'état. La marche du phénomène ne se modifie pas jusque vers 580°, limite qu'il n'a

pas été possible de dépasser, la pression que le verre avait à supporter étant alors de 56 atmosphères.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Température.	Tensions maxima. Atmosphères.	Tensions de transformation. Atmosphères.
360°	3,2	0,12
440°	7,5	1,75
487°	»	6,8
494°	18,0	»
505°	21,9	»
510°	»	10,80
511°	26,2	»
531°	»	16,0
550°	»	31,0
577°	»	56,0

Depuis les travaux de Schrœtter, la question des modifications allotropiques du phosphore avait été étudiée par M. Hittorf. Ce chimiste annonça, en 1865, que le phosphore possède sous chacun de ces deux états une tension de vapeur distincte. Il admet que la force élastique du phosphore ordinaire, après avoir diminué pendant la formation du phosphore rouge, atteint une limite qui reste toujours supérieure à celle que l'on obtient en partant du phosphore rouge. Les expériences précédentes montrent que pour toutes les températures la tension de transformation est pour le phosphore, comme pour l'acide cyanique et le cyanogène identiquement la même, quel que soit celui des isomères qui serve de point de départ. Les résultats obtenus par le savant professeur de Münster s'expliquent par ce fait que ses expériences, très-exactes d'ailleurs, n'ont pas été suffisamment prolongées. En effet, en 1871, M. G. Lemoine a constaté qu'après un temps suffisamment long, le poids du phosphore en vapeur à 440° est le même pour le phosphore ordinaire et le phosphore rouge. C'est une extension du résultat auquel MM. Troost et Hautefeuille étaient arrivés, dès 1868, pour la tension de transformation de l'acide cyanique.

NOTE III

ADDITION A LA DISSOCIATION

On a vu au § 25 que la tension de dissociation d'un corps augmente, et même très-rapidement quand la température s'élève. Cette loi n'est pas absolue, la tension de dissociation diminue quelquefois quand la température augmente. C'est ce qui résulte des expériences de MM. Troost et Hautefeuille, sur la dissociation du sesquichlorure de silicium, expériences confirmées par celles de M. Ditte sur la dissociation des acides sélenhydrique et tellurhydrique.

Voici l'expérience qui a conduit MM. Troost et Hautefeuille à la découverte du sesquichlorure de silicium et des phénomènes remarquables que présente sa dissociation. En faisant passer un courant de bichlorure de silicium sur du silicium, fondu à une température d'environ 1300° dans un tube de porcelaine, ils ont constaté que le silicium disparaissait peu à peu du milieu du tube, bien que ce ne soit pas un corps susceptible de se vaporiser à cette température; c'est que le silicium s'était combiné au bichlorure de silicium pour former un sesquichlorure. Quand le courant de bichlorure est très-lent on ne recueille que des traces de sesquichlorure; ce corps, en passant lentement dans les parties du tube de porcelaine qui sont à une température d'environ 700°, se dissocie en reproduisant du bichlorure qui se dégage, et du silicium qui se dépose en fines aiguilles qui s'enchevêtrent et ne tardent pas à former un bouchon compacte capable d'obstruer complétement le tube. Si au contraire le courant de bichlorure est rapide, le sesquichlorure formé à 1300° environ traverse très-vite l'espace dont la température est comprise entre 1000° et 500°, n'y subit qu'un commencement de dissociation, il est brusquement ramené à une température inférieure à 300° pour laquelle sa tension de dissociation est sensiblement nulle. On pourra donc le recueillir, le séparer ensuite par distillation de l'excès de bichlorure et en déterminer les propriétés.

On obtient ainsi un liquide incolore dont la densité à 0° est 1,58. Il se solidifie à — 14° en larges lames cristallines et bout à 146. La densité de sa vapeur est 9,7. Sa vapeur fortement chauffée s'enflamme spontanément au contact de l'air. Sous l'influence de la chaleur, il commence à se dissocier vers 350°. Sa tension de dissociation augmente rapidement avec la température, jusque vers 700°, où elle paraît avoir atteint son maximum, car au-dessus de cette température sa tension de dissociation diminue rapidement, et le sesquichlo-

rure est très-stable vers 1200° et 1300°. Il prend en effet naissance quand on fait passer du bichlorure de silicium sur du silicium chauffé à 1300, c'est-à-dire lorsqu'on met en présence à cette température les corps dans lesquels il est susceptible de se dissocier. Nous avons donc là un exemple d'un corps susceptible de se produire à une température supérieure à celle où, sous la pression ordinaire, il peut subir une décomposition complète[1].

M. Ditte est arrivé à des résultats analogues dans l'étude de l'acide selenhydrique; il a constaté que la tension de dissociation de ce corps est sensiblement nulle au-dessous de 190°, elle croît ensuite rapidement, présente un maximum vers 270°, puis décroît. Aussi quand il chauffait à 440° l'une des moitiés d'un tube de verre contenant du sélénium et de l'hydrogène pur, il se produisait dans la partie la plus chaude de l'acide sélenhydrique, et cet acide, en passant lentement dans les points où la température était d'environ 270°, y subissait une dissociation rendue manifeste par le dépôt de sélénium en belles aiguilles, rappelant exactement le dépôt du silicium cristallisé des expériences de MM. Troost et Hautefeuille.

M. Ditte a également constaté que l'acide tellurhydrique a une tension de dissociation qui présente un maximum. En chauffant très-fortement une portion d'un tube contenant du tellure et de l'hydrogène, il a pu obtenir des cristaux très-brillants de tellure qui se déposaient dans les points du tube où la température moins élevée correspondait à la tension maximum de dissociation[2].

[1] Ces faits ont évidemment une certaine analogie avec ceux qui ont été observés par MM. Henri Sainte-Claire Deville et Debray, pour les oxydes d'argent et de ruthénium (1873).

[2] Berzélius avait constaté, mais sans se rendre compte de l'influence de la nature du gaz, que l'on peut faire cristalliser le tellure dans le gaz hydrogène. M. Ditte a constaté que la cristallisation ne se produit dans un aucun autre gaz inerte.

NOTE IV

OXYCHLORURES DE SILICIUM

En faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé à une température supérieure à 1000° un courant d'oxygène avec des vapeurs de certains chlorures, MM. Troost et Hautefeuille ont constaté que l'oxygène peut déplacer une partie du chlore de ces chlorures, en donnant naissance à des oxychlorures. C'est ainsi qu'ils ont pu obtenir l'oxychlorure de titane, $Ti^4O^6Cl^2$; l'oxychlorure de zirconium $zi^4O^2Cl^6$; et toute la série des oxychlorures de silicium, dont les formules les plus simples sont : $Si^4O^2Cl^6$, $Si^4O^3Cl^5$, $Si^4O^4Cl^4$, $Si^4O^5Cl^3$, $Si^4O^6Cl^1$ et Si^4O^7Cl. Le premier oxychlorure de silicium ainsi préparé était seul connu ; il avait été obtenu par MM. Friedel et Ledenburg ; c'est un liquide bouillant entre 136° et 139°, sa densité de vapeur est 10,05 et correspond à 4 volumes, sa formule est $Si^4O^2Cl^6$.

MM. Troost et Hautefeuille ont pu séparer par distillation cinq autres oxychlorures, et, par la détermination de leur densité de vapeur, fixer pour plusieurs de ces corps les formules qui répondent à 4 volumes de vapeur.

Le 2e oxychlorure de silicium est un liquide bouillant de 152° à 154°. Sa densité de vapeur est 9, elle correspond à 4 volumes de vapeur, et sa formule est par suite $Si^4O^5Cl^3$.

L'oxychlorure suivant est un liquide bouillant vers 200°, et dont la densité de vapeur 15,3 correspond à 4 volumes, sa formule est par suite $Si^8O^8Cl^8$.

L'oxychlorure qui vient ensuite est encore liquide, il bout vers 300°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 31, et sa formule est par suite $Si^{16}O^{20}Cl^{12}$ correspondant à 4 volumes ; quant à l'oxychlorure $Si^4O^6Cl^2$, c'est un liquide huileux bouillant au-dessus de 400°, on n'a pas déterminé sa densité de vapeur.

Enfin l'oxychlorure Si^4O^7Cl est solide, il ne fond pas à 440°, il est soluble dans les oxychlorures liquides.

L'action de la chaleur sur ces oxychlorures est particulièrement remarquable. Ainsi lorsqu'on fait passer dans un tube de verre chauffé au rouge sombre des vapeurs de l'un de ces oxychlorures, de l'oxychlorure $Si^4O^2Cl^6$ par exemple, on recueille à l'autre extrémité un liquide dont le poids est identique à celui de l'oxychlorure employé, il ne s'est dégagé ni chlore, ni oxygène, et, cependant, le liquide obtenu diffère notablement du liquide primitif. En effet, ce dernier bouillait tout entier de 136° à 139°, tandis que le liquide nouveau

commence à bouillir vers 59°, puis la température d'ébullition s'élève peu à peu et dépassant bientôt 150° s'élève successivement à 200°, 300°, 400°, etc., c'est que l'oxychlorure primitif s'est décomposé en donnant les oxychlorures plus oxygénés et plus condensés $Si^4O^5Cl^5$, $Si^8O^8Cl^8$..., en même temps qu'il régénérait du bichlorure de silicium. Ces réactions s'accomplissent à une température à laquelle l'oxygène ne déplace pas sensiblement le chlore du bichlorure de silicium. Elles montrent que si, en faisant passer de l'oxygène avec du bichlorure de silicium dans un tube de porcelaine chauffé à 1200° environ, on obtient toute la série des oxychlorures, cela peut tenir à ce que, indépendamment de l'action directe de l'oxygène déplaçant une partie du chlore du bichlorure, il y a des réactions secondaires résultant de la décomposition des oxychlorures, sous l'influence de la chaleur dans les diverses parties du tube hauffé.

TABLE DES MATIÈRES

LIVRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ET LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

MÉTAUX ET ALLIAGES

Éclat et conductibité des métaux 1
Basicité de leurs oxydes. 2
Définition du métal. 3
Propriétés physiques. 3
Applications 7
Classifications naturelle des métaux. . . 8
Classification artificielle 9
Conséquences 12
Alliages.. 12
Utilité des alliages 12
Les alliages sont des composés définis. . 13
Propriétés physiques 14
Liquidation 15
Trempe 16
Propriétés chimiques. 16
Préparation. 17
Influence de la nature des métaux sur la qualité de l'alliage.. 17
Composition des principaux alliages. . . 18

CHAPITRE II

ACTION DE L'OXYGÈNE ET DE L'AIR SUR LES MÉTAUX. OXYDES

Action de l'oxygène sec 19
Action de l'oxygène humide. 19
Action de l'air humide. 20
Production de la rouille. 20
Altération du cuivre dans l'eau de mer . 21
Moyen de préserver les métaux de l'oxydation : doublage des navires 21
Galvanisation du fer 22
Peinture ou vernissage des métaux . . . 22
Oxydes métalliques 22
Propriétés physiques 22
Solubilité 22
Action de la chaleur 23
Action de l'électricité. 23
Propriétés chimiques. Action de l'oxygène. 23
Action du soufre. 24
Action du chlore. 25
Action de l'hydrogène. 27
Action du charbon. 27
Action du phosphore. 28
Action des métaux 28
Classification des oxydes 28
Etat naturel. 31
Reproduction artificielle des oxydes cristallisés. 31

CHAPITRE III

ACTION DU SOUFRE SUR LES MÉTAUX. SULFURES MÉTALLIQUES

Action du soufre 33
Propriétés physiques des sulfures 34
Action de la chaleur 35
Propriétés chimiques. Action de l'oxygène 36
Action de l'hydrogène et des autres métalloïdes 37
Action des métaux 38
Classification des sulfures. 38
Caractères distinctifs des sulfures. . . . 39
Préparation des sulfures 40
Etat naturel 40

CHAPITRE IV

ACTION DU CHLORE SUR LES MÉTAUX. CHLORURES.

Action du chlore 41
Propriétés physiques des chlorures . . . 41

Action des métalloïdes 42
Action des métaux. 43
Acton de l'eau 43
Hypothèse sur la constitution des chlorures dissous. 44
Action de l'ammoniaque 45
Combinaison des chlorures entre eux . . 45
Préparation 46

CHAPITRE V

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS

Définition du sel. 48
Propriétés physiques 49
Action de l'eau sur les sels. Dissolution . 50
Courbes de solubilité 51
Solubilité des corps dans l'eau chargée de sels. 53
De la sursaturation. 55
Eau d'interposition, d'hydratation. . . . 56
Sels efflorescents, sels déliquescents . . 57
Eau de constitution. 57
Action des agents impondérables sur les sels 58
Action des métalloïdes 60
Action des métaux 61
Lois de Berthollet 63
Action des acides sur les sels 63
Action des bases sur les sels 65
Action des sels sur les sels 66
Du mélange des dissolutions 67
Action des bases solubles sur les sels insolubles 68
Action des sels solubles sur les sels insolubles. Expériences de Dulong. 68

CHAPITRE VI

COMPOSITION DES SELS. ÉQUIVALENTS

Définition du sel neutre. 70
Expériences de Wenzell. Equivalents des acides et des bases 70
Compositions des bases ; équivalents des métaux 72
Expériences de Richter 72
Loi de Berzélius 73
Equivalents des métalloïdes. 74
Equivalents des bases et des acides qui ne donnent pas de sels neutres au papier de tournesol. 74
Composition de la teinture de tournesol. 75
Définition actuelle du sel neutre 76
Conséquences 76
Sulfites et carbonates neutres. 77
Phosphates neutres. 78
Equivalents du fer 79
Equivalents de l'aluminium 79
Equivalents du mercure 79
Détermination particulière de l'équivalent des métalloïdes. 80
Equivalents en volumes. 84

CHAPITRE VII

PRINCIPAUX GENRES DE SELS. CARBONATES, SULFATES, AZOTATES

Carbonates. 88
Propriétés physiques 88
Action de la chaleur 88
Action des métalloïdes 89
Préparation 91
Composition 91
Etat naturel et reproduction 91
Sulfates. 92
Action de la chaleur 92
Action du carbone 95
Action de l'hydrogène. 95
Action des autres métalloïdes et des métaux. 96
Etat naturel et préparation 96
Composition 97
Azotates. 97
Action de la chaleur 97
Action des métalloïdes 98
Action des métaux et des oxydes métalliques. 100
Composition des azotates 100

CHAPITRE VIII

Réaction qui permettent de reconnaître le genre d'un sel ou plus généralement d'un composé métallique 101
Marche à suivre pour déterminer le genre des sels et des principaux composés binaires 107

LIVRE III

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉTAUX ET DE LEURS COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

POTASSIUM. COMPOSÉS PRINCIPAUX. POUDRE

Division du groupe 109
Potassium. Découverte 110
Expériences de Davy 110
Expériences de Gay-Lussac et Thénard . 111
Propriétés physiques. 113
Propriétés chimiques.. 114
Composés oxygénés du potassium 115
Chlorure de potassium 118
Bromure de potassium 119
Iodure de potassium 119
Fluorures de potassium. 121
Cyanure de potassium. 121
Sulfocyanure de potassium.. 124
Sulfures de potassium.. 125
Chlorate de potasse. 126
Hypochlorate de potasse (eau de Javelle). 128
Sulfates de potasse. 128
Azotate de potasse.. 131

arbonates de potasse 135
Essais alcalimétriques 137
Silicates de potasse. 138
Poudre 140
Caractères des sels de potasse 146

CHAPITRE II

RUBIDIUM ET CÉSIUM

Extraction 147
Rubidium 149
Hydrate d'oxyde de rubidium. 150
Chlorure de rubidium 151
Chlorate de rubidium 151
Perchlorate de rubidium. 151
Sulfates de rubidium. 151
Carbonates de rubidium 152
Azotate de rubidium.. 152
Césium de rubidium. 152
Oxyde de césium 153
Chlorure de césium. 153
Azotate de césium 153
Sulfates de césium 153
Carbonate de césium 154

CHAPITRE III

SELS AMMONIACAUX

Constitution des sels ammoniacaux . . . 155
Théorie de l'ammonium 156
Chlorure d'ammonium 157
Bromure d'ammonium 160
Iodure d'ammonium 160
Fluorure d'ammonium 160
Cyanure d'ammonium. 161
Sulfures d'ammonium 162
Chlorate d'ammonium.. 163
Perchlorate d'ammonium. 163
Sulfates d'ammonium. 163
Sulfites d'ammonium. 164
Azotate d'ammonium. 164
Azotite d'ammonium. 165
Phosphates d'ammonium.. 165
Arséniate d'ammonium. 167
Carbonates d'ammonium.. 168
Borates d'ammonium. 169
Caractères des sels ammoniacaux 169

CHAPITRE IV

SODIUM. PRINCIPAUX COMPOSÉS. EXTRACTION DU SEL MARIN

Sodium 171
Hydrate de protoxyde de sodium. 174
Chlorure de sodium 174
Bromure de sodium 175
Iodure de sodium 175
Fluorures de sodium. 176
Sulfures de sodium 176
Chlorate de soude 177
Hypochlorite de soude 177
Sulfate de soude 177
Bisulfate de soude 180
Sulfites de soude. 180
Hyposulfite de soude.. 181
Azotate de soude. 182
Phosphates de soude. 182
Arséniates de soude. 183
Carbonates de soude. — Soudes 183
Borate de soude (borax) 189
Silicates de soude 190
Caractères des sels de soude 191
Extraction du sel. 192
Traitement des eaux mères des marais salants. 195
Gisement de stassfurt. 196

CHAPITRE V

LITHIUM ET THALLIUM

Lithium 199
Extraction de la lithine 201
Lithine. 202
Chlorure de lithium 203
Sulfures de lithium. 204
Sulfate de lithine. 204
Azotate de lithine. 204
Phosphate de lithine. 205
Carbonate de lithine 205
Alliages de lithium. 205
Caractères des sels de lithine 206
Thallium. Extraction 206
Protoxyde de thallium 207
Peroxyde de thallium. 208
Chlorures de thallium 208
Protoiodure 209
Fluorures et cyanures. 209
Sulfate de thallium 209
Azotate de thallium 210
Phosphate de thallium 210
Carbonate de thallium.. 210
. els peroxyde de thallium : 210
Caractères des sels de thallium 211

CHAPITRE VI

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX, BARIUM, STRONTIUM, CALCIUM. — CHAUX, MORTIERS, CIMENTS

Barium 212
Baryte. 213
Bioxyde de barium 214
Chlorure de barium 215
Bromure de barium. 215
Iodure de barium 215
Fluorure de barium. 215
Sulfure de barium 215
Chlorate de baryte 216
Sulfate de baryte. 216
Hyposulfate de baryte.. 216
Sulfite de baryte. 217
Hyposulfite de baryte. 217
Azotate de baryte. 217
Azotite de baryte. 217

Phosphate de baryte 217
Hypophosphite de baryte 218
Carbonate de baryte 218
Industrie de la baryte 219
Caractères des sels de baryte 219
Strontium. 220
Strontiane 220
Bioxyde de strontium. 220
Chlorures 220
Autres composés binaires. 220
Sels de strontiane 221
Caractères des sels de strontiane 222
Calcium 222
Chaux 223
Chlorures de calcium. 225
Bromure et iodure de calcium. 226
Fluorure de calcium 226
Sulfures de calcium 227
Phosphures de calcium. 227
Hypochlorytes de chaux. 227
Chlorométrie. 229
Sulfate de chaux. 231
Plâtre 233
Bisulfate de chaux 235
Sulfate de chaux 236
Azotate de chaux 236
Phosphates de chaux 236
Essais des phosphates de chaux 238
Arséniates de chaux 239
Carbonate de chaux. 239
Borate de chaux 243
Silicates de chaux 243
Caractères des sels de chaux 243
Chaux, mortiers, ciments 244

CHAPITRE VII

MAGNÉSIUM

Magnésium. 251
Magnésie. 252
Hydraulicité de la magnésie 253
Chlorure de magnésium. 254
Autres composés binaires. 255
Sulfate de magnésie 256
Phosphates de magnésie. 257
Arséniates de magnésie. 258
Carbonates de magnésie. 259
Borates de magnésie 261
Caractères des sels de magnésie. 261

CHAPITRE VIII

ALUMINIUM

Aluminium. 263
Préparation industrielle 264
Alumine. 266
Alumine soluble 268
Aluminates 270
Chlorure d'aluminium. 270
Fluorure d'aluminium 271
Cryolithe. 272
Sulfate d'alumine 273
Aluns 274
Alun de potasse 275
Autres aluns. Aluns basiques 277
Sulfite d'alumine. 278
Azotate d'alumine 278
Phosphates d'alumine. 279
Caractères des sels d'alumine. 279

CHAPITRE IX

MÉTAUX TERREUX RARES

Glucinium. 281
Glucine 282
Chlorure de glucinium. 283
Iodure et bromure de glucinium 283
Fluorure de glucinium 283
Sulfure de glucinium. 284
Siliciure de glucinium 284
Sulfate de glucine 284
Carbonate de glucine. 285
Phosphate de glucine. 285
Caractères des sels de glucine 285
Zirconium. 286
Extraction de la zircone 287
Formule de la zircone 288
Caractères des dissolutions de zircone. . 289
Thorium. 290
Thorine.. 290
Chlorure de thorium.. 292
Sulfate de thorine.. 292
Formule de la thorine. 292
Caractères de la thorine. 292
Métaux de l'yttria. . . . . .
Préparation de l'yttria impure. 295
Séparation de l'yttria et de l'erbine. . . 295
Caractères de l'yttria. 296
Métaux de la cérite.. 296
Extraction de l'oxyde de cérium brut. . 297
Séparation des oxydes de cérium, de didyme et de lanthane. 297
Cérium.. 299
Oxydes de cérium. 299
Chlorure céreux.. 300
Sulfure céreux. 300
Principaux sels céreux.. 300
Sels cérosocériques. 301
Caractères des protoxydes de cérium, de lanthane et de didyme. 301

CHAPITRE X

FER

Groupe du fer.. 303
Fer.. 304
Fer obtenu par la pile. 306
Protoxyde de fer. 306
Sesquioxyde. 306
Oxyde soluble.. 309
Oxyde magnétique.. 309
Acide ferrique. 310
Chlorures de fer.. 310
Bromures et iodures de fer. 311
Fluorures de fer. 312
Cyanures de fer. 313
Bleu de Prusse. 313

Cyanoferrure de potassium. 314
Cyanoferrures. 315
Cyanoferride de potassium. 316
Nitroprussiates. 317
Sulfures de fer. 317
Nitrosulfures. 318
Azoture de fer. 319
Phosphures de fer. 319
Siliciure de fer. 320
Borure de fer. 320
Carbure de fer. 320
Sulfate de protoxyde de fer. 321
Sulfates de sesquioxyde de fer. 323
Aluns de fer. 325
Azotates de fer. 324
Phosphates de fer. 324
Arséniates de fer. 326
Carbonates de fer. 326
Caractères des sels de protoxyde de fer. 327
Caractères des sels de sesquioxyde de fer. 328

CHAPITRE XI

MANGANÈSE

Manganèse. 329
Protoxyde de manganèse. 331
Sesquioxyde de manganèse. 331
Bioxyde de manganèse. 332
Essai des manganèses. 332
Acides du manganèse. 334
Chlorure de manganèse. 336
Utilisation des résidus de manganèse. . . 337
Sesquichlorure et bichlorure. 338
Autres composés binaires 338
Sulfate de manganèse. 339
Sulfate de sesquioxyde. 340
Aluns de manganèse. 341
Hyposulfate de manganèse. 341
Azotate de manganèse. 342
Phosphates de manganèse. 342
Arséniates de manganèse. 343
Carbonate de manganèse. 343
Caractères des sels de manganèse. . . . 343

CHAPITRE XII

CHROME

Chrôme. 345
Oxydes. 346
Sesquioxyde. 346
Vert de chrôme. 347
Acide chromique. 348
Acide chlorochromique. 349
Acide fluochromique. 349
Composés binaires du chrôme. 350
Sels de protoxyde de chrôme. 351
Sels de sesquioxyde de chrôme. 352
Aluns de chrôme. 353
Phosphates de chrôme. 353
Caractères des sels de sesquioxyde de chrôme. 354
Chromates. 354
Chromates de potasse. 355
Chromates de soude. 356
Autres chromates. 356
Bases amidochromiques. 357

CHAPITRE XIII

NICKEL ET COBALT

Extraction des deux métaux. 358
Nickel. 359
Oxydes de nickel. 360
Chlorure de nickel. 361
Bromure et iodure de nickel. 362
Sulfures de nickel. 362
Autres combinaisons binaires. 362
Sulfate de nickel. 363
Azotate de nickel. 363
Azolite de nickel. 364
Carbonates de nickel. 364
Caractères des sels de nickel 364
Cobalt. 365
Protoxyde de cobalt. 366
Sesquioxyde de cobalt. 367
Chlorure de cobalt. 367
Bromure et iodure de cobalt. 367
Fluorure de cobalt. 368
Sulfure de cobalt. 368
Arséniures de cobalt. 368
Sulfate de cobalt. 368
Azotate et azotite de cobalt. 369
Phosphates de cobalt. 370
Carbonates de cobalt. 371
Silicates de cobalt. 371
Caractères des sels de cobalt. 371
Séparation du nickel et du cobalt. . . . 372
Bases ammoniaco-cobaltiques. 373

CHAPITRE XIV

ZINC. CADMIUM ET INDIUM

Zinc. 376
Oxyde de zinc. 379
Chlorure de zinc. 381
Bromure et iodure de zinc. 381
Fluorure de zinc. 381
Sulfure de zinc. 382
Sulfate de zinc. 383
Azotate de zinc. 384
Phosphates de zinc. 384
Arséniates de zinc. 385
Carbonates de zinc. 385
Caractères des sels de zinc. 386
Cadmium. 387
Oxydes de cadmium. 387
Chlorures de cadmium. 387
Bromure et iodure de cadmium. 388
Fluorures et iodure de cadmium. . . . 388
Sulfure de cadmium. 388
Sulfate de cadmium. 389
Carbonate de cadmium. 389
Caractères des sels de cadmium. 389
Indium. 390
Oxyde d'indium. 391
Sulfure d'indium. 391
Chlorure d'indium. 391

Sels d'indium. 391
Caractères des sels d'indium. 391

CHAPITRE XV

URANIUM

Uranium. 393
Protoxyde d'uranium. 394
Oxyde vert d'uranium. 394
Peroxyde d'uranium. 395
Chlorure d'uranium. 395
Chlorure d'uranyle. 396
Bromures d'uranyle. 396
Sulfure d'uranyle. 396
Sels de protoxyde d'uranium. 397
Sels jaunes d'uranium-sulfate. 397
Azotate d'urane. 398
Phosphates d'urane. 399
Carbonates d'urane. 400
Caractères des sels d'uranium. 401

CHAPITRE XVI

ÉTAIN ET TITANE

Etain. 402
Protoxyde d'étain. 403
Bioxyde d'étain. 406
Stannates. 407
Metastannates. 408
Protochlorure d'étain. 409
Bichlorure d'étain. 410
Chlorostannates. 411
Bromures d'étain. 412
Iodures d'étain. 412
Fluorures d'étain. 413
Sulfures d'étain. 413
Séléniure d'étain. 414
Phosphures d'étain. 414
Arséniures d'étain. 414
Sulfate stanneux. 415
Carbonate stanneux. 415
Azotate stanneux. 415
Phosphate stanneux. 416
Phosphate stannique. 416
Caractères des dissolutions d'étain. . . . 416
Alliages de l'étain. 417
Titane. 419
Sexquioxyde de titane. 419
Acide titanique. 420
Reproduction de l'acide titanique. . . . 421
Combinaisons de l'acide titanique. . . . 423
Bichlorure de titane. 424
Sesquichlorure de titane. 424
Fluorures de titane. 425
Sulfure de titane. 425
Azotures de titane. 425
Différences entre l'étain et le titane. . . 426

CHAPITRE XVII

ANTIMOINE

Antimoine. 427
Antimoine obtenu par la pile. 429
Oxyde d'antimoine 429
Acide antimonieux. 431
Acide antimonique. 431
Antimoniates. 431
Trichlorure d'antimoine. 433
Pentachlorure d'antimoine. 434
Bromure d'antimoine. 435
Iodure d'antimoine. 435
Fluorures d'antimoine. 436
Sulfures d'antimoine. 436
Kermès. 437
Sulfoantimonites. 438
Sulfoantimoniates. 438
Séléniures d'antimoine. 439
Tellurures d'antimoine. 439
Azotate d'antimoine. 439
Sulfate d'antimoine. 439
Phosphate d'antimoine. 440
Hydrure d'antimoine. 440
Alliages de l'antimoine. 440
Caractères des dissolutions d'antimoine. 441

CHAPITRE XVIII

VANADIUM

Vanadium. 443
Oxydes de vanadium. 444
Acides vanadique. 445
Vanadates. 446
Chlorures de vanadium. 446
Oxychlorures. 447
Azoture de vanadium. 448
Sulfures de vanadium. 448
Extraction de l'acide vanadique. 448

CHAPITRE XIX

NIOBIUM ET TANTALE

Préparation des acides de la niobite et de la tantalite. 454
Niobium. 455
Oxydes de niobium. 455
Acide niobique. 455
Niobates. 456
Chlorures et oxychlorures de niobium. . 456
Fluorures et oxychlorures de niobium. . 456
Sulfures et oxychlorures de niobium. . . 457
Azotures et oxychlorures de niobium. . . 457
Tantale. 457
Acide tantalique. 457
Tantalates. 457
Chlorure de tantale. 458
Fluotantalates. 458
Sulfure de tantale. 458
Azotures de tantale. 458

CHAPITRE XX

MOLYBDÈNE ET TUNGSTÈNE

Molybdène. 460
Oxydes de molybdène. 461
Acide molybdique 462
Molybdates. 463

Phosphomolybdates. 463
Arsénio-molybdates. 464
Chlorures de molybdène. 465
Fluoxymolybdates. 465
Sulfures de molybdène. 466
Tungstène. 467
Oxydes de tungstène. 467
Acide tungstique. 468
Tungstates. 468
Silicotungstates. 471
Chlorures de tungstène. 472
Oxychlorures. 473
Bromures et oxybromures. 475
Fluoxytungstates. 474
Sulfures de tungstène. 474
Azotures de tungstène. 475

CHAPITRE XXI

BISMUTH

Bismuth. 476
Oxydes de bismuth. 477
Chlorure de bismuth. 478
Bromure de bismuth. 479
Iodure de bismuth. 479
Sulfures de bismuth. 480
Séléniure et tellurure de bismuth. . . . 481
Phosphure et arséniure. 481
Sulfates de bismuth. 481
Azotates de bismuth. 482
Phosphate de bismuth. 483
Caractères des sels de bismuth. 483

CHAPITRE XXII

PLOMB

Plomb. 485
Sous-oxyde de plomb. 488
Protoxyde de plomb. 488
Massicot et litharge. 489
Minium. 490
Acide plombique. 491
Chlorure de plomb. 492
Bromure de plomb. 493
Iodure de plomb. 493
Fluorure de plomb. 493
Sulfure de plomb. 494
Chlorosulfure de plomb. 495
Phosphures de plomb. 495
Arséniures de plomb. 495
Sulfate de plomb. 496
Azotate de plomb. 497
Hypoazotates et azotites de plomb. . . . 498
Phosphates de plomb. 499
Chlorophosphates et nitrophosphates de plomb. 499
Arséniates de plomb. 500
Carbonate de plomb (céruse). 500
Borates de plomb. 503
Silicates de plomb. 503
Chromates de plomb. 504
Réactions des sels de plomb. 504
Alliages. 505

CHAPITRE XXIII

CUIVRE

Cuivre. 507
Sous-oxydes de cuivre. 510
Oxyde de cuivre. 510
Sous-chlorure de cuivre. 511
Chlorure de cuivre. 512
Bromures et iodures de cuivre. 513
Fluorures de cuivre. 514
Sulfures de cuivre. 514
Oxysulfure de cuivre. 515
Séléniures de cuivre. 516
Arséniures de cuivre. 516
Siliciures de cuivre. 517
Azoture de cuivre. 518
Carbure de cuivre. 518
Hydrure de cuivre. 518
Sulfites de sous-oxyde de cuivre. 519
Sulfate de cuivre. 520
Azotate de cuivre. 521
Azotates basiques. 522
Phosphates de cuivre. 522
Arséniates de cuivre. 523
Arsénite de cuivre. 523
Carbonates de cuivre. 524
Chromates de cuivre. 525
Caractères des sels de cuivre. 526
Alliages du cuivre. 527
Laiton. 527
Maillechort. 529
Bronzes. 529
Analyse du bronze et du laiton. 530
Essai technique d'alliages du cuivre. . 531
Dosage galvanique du cuivre et du nickel. 532

CHAPITRE XXIV

MERCURE

Mercure. 535
Diffusion de la vapeur de mercure. . . . 535
Purification du mercure. 537
Oxydule de mercure. 538
Oxyde de mercure. 538
Sous-chlorure de mercure. 539
Chlorure de mercure (sublimé). 540
Chloromercurates. 541
Bromures de mercure. 542
Iodures de mercure. 542
Iodomercurates. 544
Fluorure de mercure. 544
Cyannure de mercure. 545
Sulfures de mercure. 545
Cinabre. 545
Vermillon. 545
Séléniure de mercure. 547
Azoture de mercure. 547
Phosphure de mercure. 547
Azotates mercureux. 548
Azotate mercuroso-mercurique. 548
Azotates mercuriques. 548
Sulfates de mercure. 549
Sulfate mercurique neutre. 550
Sulfate tribasique de mercure. 550

Phosphate mercureux. 551
Phosphate mercurique. 551
Tungstate mercureux. 551
Chromates de mercure. 551
Composés ammonio-mercuriques. . . . 552
Oxyde ammonio-mercurique. 553
Sels ammoniaco-mercuriques. 553
Amalgames. 555
Caractères distinctifs des sels de mercure. 557
Recherche du mercure dans les empoisonnements. 558

CHAPITRE XXV

ARGENT

Argent. 560
Sous-oxyde d'argent. 563
Oxyde d'argent. 563
Peroxyde d'argent. 564
Chlorure d'argent. 564
Bromure d'argent. 565
Iodure d'argent. 565
Fluorure d'argent. 566
Cyanure d'argent. 566
Sulfure d'argent. 566
Séléniure et tellure d'argent. 568
Phosphure d'argent. 568
Carbure d'argent. 568
Sulfate d'argent. 568
Hyposulfates d'argent. 569
Azotates d'argent. 569
Phosphate et arséniates d'argent. . . . 571
Carbonate d'argent. 572
Caractères des sels d'argent. 572
Alliages d'argent. 573
Essai des matières d'argent. 574
Coupellation. 574
Voie humide. 577
Pipette de M. Stas. 580
Essai d'argent mercurié. 580
Essai d'argent contenant du soufre. . . . 583
Argenture. 583
Argenture des glaces. 585
Argenture des miroirs de télescopes, procédé de M. Martin. 587

CHAPITRE XXVI

OR

Or. 589
Oxydes d'or. 590
Aurate de potasse. 591
Aurosulfite de potasse. 591
Chlorures d'or. 592
Or fulminant. 592
Bromures et iodures d'or. 593
Cyanures d'or. 594
Hyposulfite d'or et de soude. 595
Caractères de la dissolution d'or. . . . 595
Pourpre de Cassius. 596
Alliages d'or. 599
Essai des matières d'or. 599
Essai d'or tenant argent. 600
Essai de dorés. 600
Essai à la pierre de touche. 602
Dorure. 603
Affinage des métaux précieux. 604

CHAPITRE XXVII

PLATINE

État naturel. 607
Extraction du platine. 608
Procédé de Jannetty. 608
Procédé de Wollaston. 608
Préparation du platine pur. 610
Fusion du platine. 612
Divers états du platine. 615
Protoxyde de platine. 617
Bioxyde de platine. 617
Protochlorure de platine. 617
Chloroplatinites. 618
Combinaisons du protochlorure et de l'oxyde de carbone. 618
Combinaisons du protochlorure et du chlorure de phosphore. 619
Bichlorure de platine. 620
Chloroplatinates. 620
Bromures et iodures de platine. 621
Cyanures de platine. 621
Sulfures de platine. 622
Azotites de protoxyde de platine. 623
Sulfites de protoxyde de platine. 623
Caractères des sels de platine. 624
Bases ammoniacales du platine. 625
Bases de Reiset. 626
Sel vert de Magnus. 627
Platinamine de Gerhardt. 628
Série de Gros. 629
Sels de Raewsky. 630
Alliages de platine. 630
Platinage. 631

CHAPITRE XXVIII

PALLADIUM ET RHODIUM

Palladium. 633
Extraction du palladium. 633
Oxydes de palladium. 635
Protochlorure de palladium. 635
Bichlorure de palladium. 635
Bromures de palladium. 636
Iodure de palladium. 636
Sulfure de palladium. 637
Carbure de palladium. 637
Hydrure de palladium. 637
Densité de l'hydrogénium. 639
Azotate de paladium. 639
Sulfate de palladium. 640
Azotite double de palladium et de potassium. 640
Bases ammoniaco-palladiques. 640
Palladamine. 640
Palladiamine. 641
Caractères des sels de palladium. . . . 642
Alliages de palladium. 643
Rhodium. 643

Protoxyde de rhodium. 644
Sesquioxyde de rhodium. 645
Bioxyde de rhodium. 645
Acide rhodique. 645
Chlorures de rhodium. 646
Cyanures de rhodium. 647
Sulfures de rhodium. 647
Arséniure de rhodium. 647
Azotate de rhodium. 648
Sulfates de rhodium. 648
Caractères des sels de rhodium. 649
Combinaisons ammoniacales du rhodium. 650
Alliages de rhodium. 650
Extraction du rhodium. 651

CHAPITRE XXIX

IRIDIUM, RHUTHENIUM ET OSMIUM

Purification des osmiures. 655
Pulvérisation des osmiures. 655
Préparation de l'iridium. 654
1° Procédé Wöhler. 654
2° Procédé Frémy. 655
3° Procédé Deville et Debray. 655
Purification de l'iridium. 656
Bioxyde d'iridium. 658
Sesquioxyde d'iridium. 658
Sesquichlorure d'iridium. 658
Bichlorure d'iridium. 659
Cyanures d'iridium. 659
Sulfures d'iridium. 659
Autres composés binaires. 659
Caractères des combinaisons de l'iridium. 660
Composés ammoniaco-iridiques. 661
Alliages d'iridium. 662
Ruthénium. 662
Sesquioxyde de ruthénium. 664
Bioxyde de ruthénium. 664
Acide hyperruthénique. 664
Protochlorure de ruthénium. 665
Sesquichlorure de ruthénium. 665
Bichlorure de ruthénium. 666
Cyanure de ruthénium. 667
Sulfures. 667
Sels de ruthénium. 667
Caractères de la solution de sesquioxyde de ruthénium. 668
Combinaisons ammoniacales du ruthénium. 668
Osmium. 669
Oxydes d'osmium. 670
Osmites. 670
Acide osmique. 671
Protochlorure d'osmium. 672
Sesquichlorure d'osmium. 672
Bichlorure d'osmium. 672
Cyanure d'osmium. 673
Sulfures d'osmium. 673
Sels d'osmium. 674
Caractères des composés de l'osmium. . 674
Composés azotés de l'osmium. 675
Osmiures d'iridium 675
Analyse des osmiures. 676

CHAPITRE XXX

RECHERCHE DE LA BASE D'UN SEL DONNÉ

Analyse spectrale. 681

CHAPITRE XXXI

VERRES, POTERIES

Composition des verres 684
Trempe du verre. 685
Larmes bataviques 685
Verre trempé de M. de la Bastie. 687
Action des diverses substances sur les verres. 688
Variétés principales de verres. 688
Fabrication du verre 690
Cristal. 691
Argile. 692
Porcelaine. Préparation des pâtes 695
Façonnage des objets. 695
Cuisson de la porcelaine. 694
Grès cérames. 696
Faïence 696
Poterie commune 696
Terres cuites. 696
Coloration des terres cuites. 697

CHAPITRE XXXII

MÉTALLURGIE

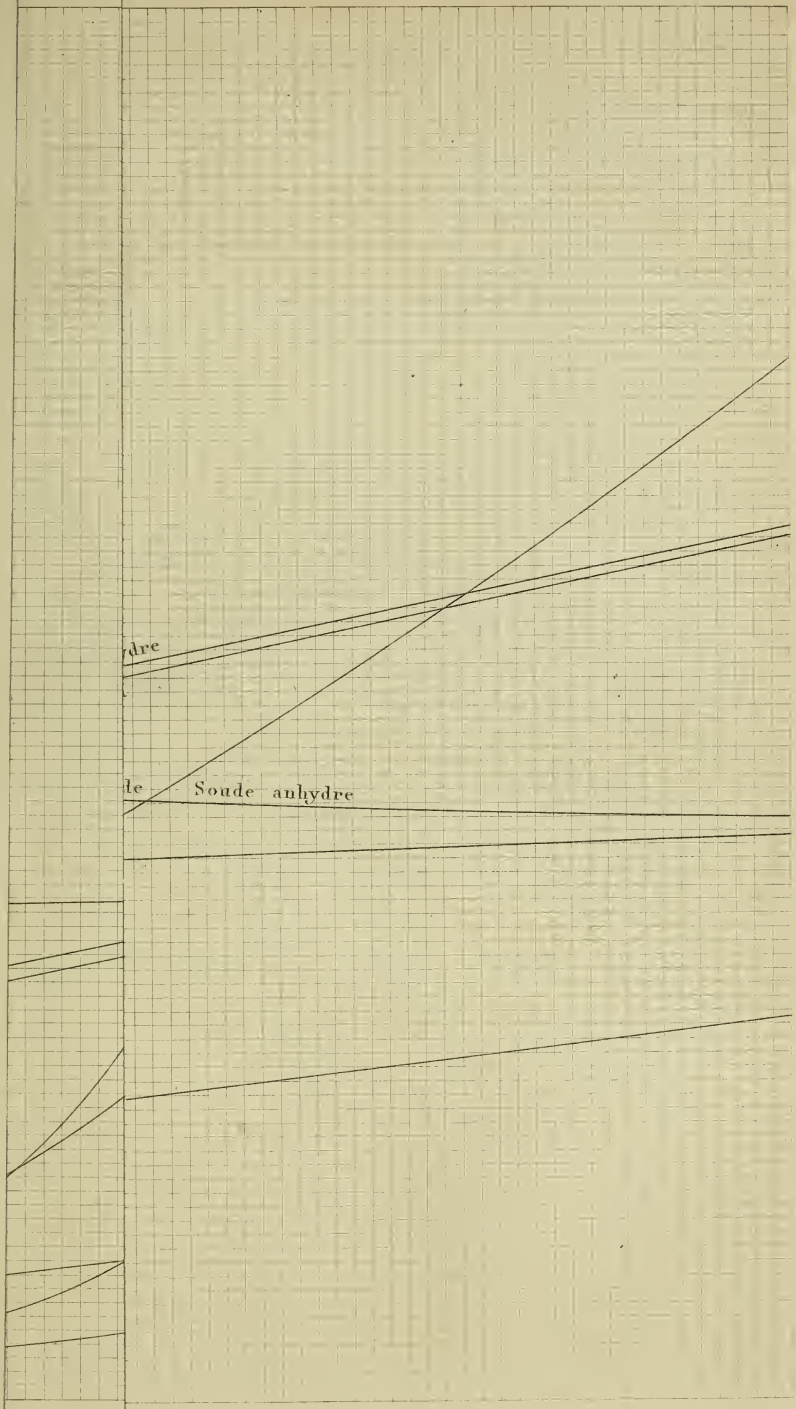
Etat des métaux dans la nature. 698
Minerais, leur traitement. 698
Extraction de l'or. 701
Argent 705
Méthode saxonne 705
Méthode américaine 705
Production de l'argent 706
Métallurgie du mercure 707
Appareil d'Almaden 707
Appareil d'Idria. 708
Production du mercure 708
Métallurgie du plomb. 708
Méthode par réaction. 708
Méthode par réduction 710
Traitement du plomb argentifère. . . . 711
Coupellation 711
Pattinsonage. 715
Zincage 715
Production du plomb. 714
Métallurgie du cuivre 714
Procédé ordinaire 714
Raffinage du cuivre noir 715
Procédé anglais 717
Raffinage du cuivre brut 718
Cuivres argentifères 718
Métallurgie de l'étain 719
Métallurgie du zinc. 720
Procédé *par descensum*. 720
Procédé *par ascensum* 721
Extraction du cadmium 725
Métallurgie du fer. 725
Forges catalanes 723

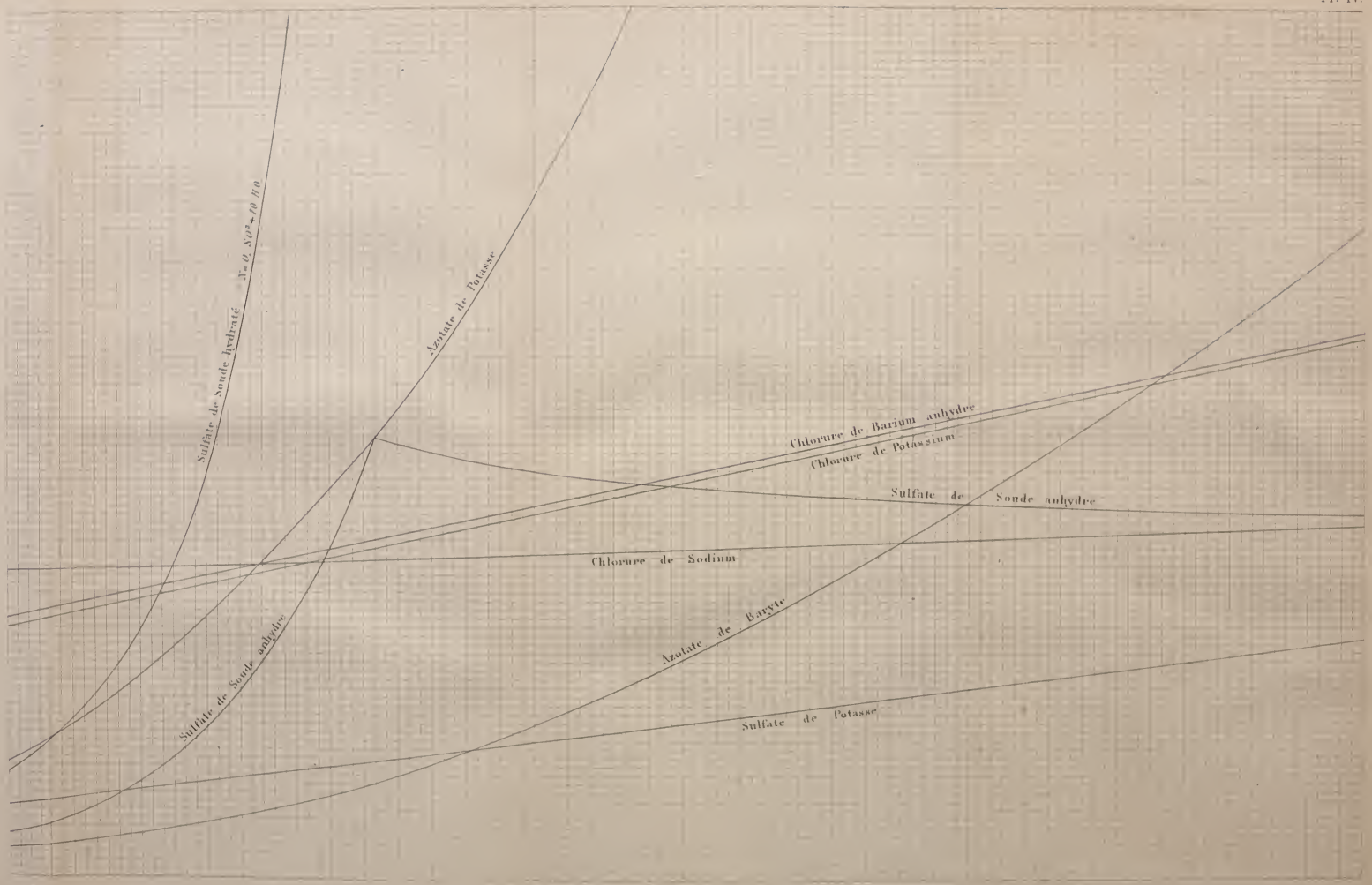
Haut fourneau. 724
Fontes. 728
Usages de la fonte 729
Phénomènes chimiques de l'affinage de la fonte 730
Pudlage 732
Fabrication de l'acier. 732
Décarburation de la fonte. 732
Procédé Bessemer. 733
Rôle du manganèse dans la métallurgie du fer. 734
Carburation du fer. 735
Théorie de la cémentation 736
Composition et propriétés des aciers. . . 737
Production du fer. 737

NOTES

I. Sur le passage des gaz à travers les corps poreux et les métaux. 739
II. Sur les tensions de transformation . 743
III. Addition à la dissociation. 747
IV. Sur les oxychlorures de silicium . . 749

Paris. — Typographie Lahure, rue Fleurus, 9, à Paris.


ydre
le
Soude anhydre


Sulfate de Soude hydraté
Azotate de Potasse
Chlorure de Barium anhydre
Chlorure de Potassium
Sulfate de Soude anhydre
Chlorure de Sodium
Azotate de Baryte
Sulfate de Soude anhydre
Sulfate de Potasse

ON TROUVE A LA MÊME LIBRAIRIE :

Annales Télégraphiques publiées *sous les auspices* de la Direction générale des Lignes Télégraphiques, par un comité composé de MM. BLAVIER, DEMEAUX, BONTEMPS et RAYNAUD, un numéro tous les deux mois. Prix de l'abonnement annuel : pour la France, 12 francs; pour l'étranger, 15 francs ou selon les tarifs postaux.

En vente les années 1858 à 1865 (1re série). Prix. . . . . 113 fr.
Et les années 1874 à 1876 (2e série). Prix. . . . . 30 fr. 50

Portefeuille économique des machines, de l'outillage et du matériel, par C. A. OPPERMANN. 1856-1875. 1,200 planches, avec texte. 20 volumes cartonnés. Prix. . . . . 350 fr.

Bulletin de l'Industrie minérale de Saint-Étienne. — *En vente :* 1re série, 1855 à 1869, tomes 1 à 4 et 12 à 15 (les tomes 5 à 11 sont en réimpression); 2e série, 1872 à 1874, t. 1 à 3. 11 tomes à 25 fr. Prix. . . . . 275 fr.
Abonnement au tome 4 (1875) et au Supplément sur le Congrès de Saint-Étienne. . . 50 fr.

BELGRAND, membre de l'Institut, directeur des eaux et égouts de la ville de Paris. — **Les Travaux souterrains de Paris.** I. Hydrologie du bassin de la Seine. II. Aqueducs romains. 2 vol. grand in-8 et 2 atlas. Prix. . . . . 70 fr.

BONTEMPS, sous-inspecteur des lignes télégraphiques. — **Les systèmes télégraphiques.** Un beau volume grand in-8, avec vignettes et planches, broché, ... 8 fr.; relié, 10 fr.

CALLON, inspecteur général des mines. — **Cours de machines**, professé à l'École des mines.
T. I. Principes généraux; Moteurs hydrauliques. In-8 et atlas. Prix. . . . . 22 fr. 50
T. II. Moteurs à vapeur. In-8 et atlas. Prix. . . . . 27 fr. 50
T. III. Résistance des matériaux appliqués aux machines. (*Sous presse.*)

—— **Cours d'exploitation des mines.** 2 vol. in-8, avec atlas de 194 planches. Prix. . 60 fr.

CLOETZ, répétiteur à l'École polytechnique. — **Cours de manipulations et de préparations chimiques.** 2 beaux volumes grand in-8, avec nombreuses vignettes. (*Sous presse.*)

CORNWALL. — **Manuel d'analyse qualitative et quantitative au chalumeau.** 1 fort vol. relié, avec vignettes. Prix. . . . . 25 fr.

CH. COUCHE, inspecteur général des mines, professeur du cours de construction et de chemins de fer à l'École des mines. — **Voie. Matériel roulant. Exploitation technique des chemins de fer.** Tomes I, II et III. — Les 2 premiers fascicules. . . . . 142 fr. 50
On vend séparément : T. I. *Voie*, 35 fr. — T. II. *Matériel de transport et traction*, 85 fr. — T. III. *Mécanisme de la locomotion* (fascicules 1 et 2), 35 fr.

DEBAUVE, ingénieur des ponts et chaussées. — **MÉCANIQUE ET MACHINES. Moteurs hydrauliques. Moteurs à vapeur et à gaz.** Un fort vol. grand in-8, avec 16 pl. 37 fr. 50

—— **Météorologie, Hydrologie et Chimie agricole.** Grand in-8, avec vignettes. (*Sous presse.*)

A. LEDIEU, examinateur de la marine. — **Les nouvelles machines marines**, t. I, avec 6 pl., tableaux et légendes. Prix. . . . . 30 fr.

HERVÉ-MANGON, membre de l'Institut, professeur à l'École des ponts et chaussées et au Conservatoire des arts et métiers. — **Traité du Génie rural.** — Vient de paraître la Section III : **Mécanique agricole.** Grand in-8 jésus, avec atlas. Prix. . . . . 45 fr.

MAUMENÉ. — **Traité de la fabrication du sucre, de la raffinerie et de la distillation.** (*Sous presse.*)

MOINET. — **Traité général d'horlogerie.** Nouvelle édition, avec appendice par M. DEBIZE, ingénieur des manufactures de l'État. Prix de la nouvelle édition, avec l'Appendice. 2 forts vol. grand in-8 avec planches. Prix. . . . . 35 fr.

SURELL et CÉZANNE, ingénieurs en chef des ponts et chaussées. — **Torrents des Hautes-Alpes.** 2 beaux volumes in-8, avec vignettes et cartes géologiques. Prix. . . . . 33 fr.

Typographie Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 106510123